

Schriftenreihe

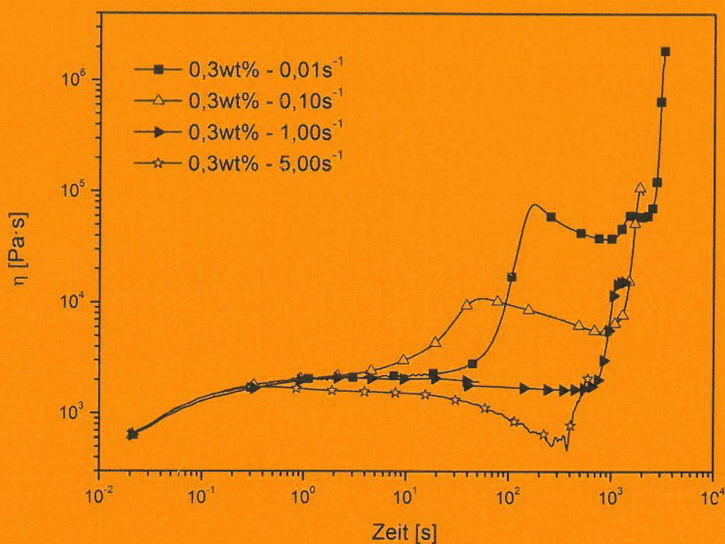
KUNSTSTOFF-FORSCHUNG

77

Herausgegeben von Manfred H. Wagner

Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen

Alexander Kurz



Alexander Kurz

**Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes
auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen**

Prof. Manfred H. Wagner studierte Physik und Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart und der Oregon State University, Corvallis/USA. Nach der Promotion zum Dr.-Ing. (1976) an der Universität Stuttgart auf dem Gebiet der rheologisch-thermodynamischen Modellbildung in der Kunststoffverarbeitung war er bis 1979 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Polymere der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Danach folgte eine neunjährige Industrietätigkeit bei der damaligen Hoechst-Tochter SIGRI GmbH (heute SGL Carbon AG) in der Elektrographitentwicklung mit vielfältigen internationalen Aufgaben. Daneben war er Lehrbeauftragter der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fachgebiet Rheologie der Polymerschmelzen.

1988 wurde er an die Universität Stuttgart auf die Professur für Numerische Strömungsmechanik/Rheologie berufen. In Stuttgart beschäftigte sich Prof. Wagner mit der Entwicklung von numerischen Verfahren zur Simulation von Deformations- und Strömungsvorgängen in hochviskosen newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten und mit der Entwicklung rheologischer Stoffgesetze für makromolekulare Flüssigkeiten, wie sie in der Polymererzeugung und -verarbeitung, aber auch in der Bio- und Medizintechnik auftreten. 1998-99 war er Dekan der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität Stuttgart. 1999 folgte er einem Ruf der TU Berlin und leitet seitdem das Fachgebiet Polymertechnik/Polymerphysik des Instituts für Werkstoffwissenschaften und -technologien.

Zahlreiche Publikationen auf so verschiedenen Fachgebieten wie Festkörperphysik, Numerische Strömungsmechanik, Rheologie polymerer Schmelzen, Kunststoffverarbeitung, Medizintechnik, Kunstkohle und Elektrographit belegen seine vielfältigen wissenschaftlichen Aktivitäten. Von 1991 bis 2003 war Prof. Wagner Vorsitzender der Deutschen Rheologischen Gesellschaft. Von 1996 bis 2005 war er Sekretär der Europäischen Rheologischen Gesellschaft, 2005 bis 2009 war er deren Präsident. Seit 2004 ist er Geschäftsführer des International Committee on Rheology. 1981 erhielt Prof. Wagner den Annual Award der British Society of Rheology, 2002 den Swinburne Award des Institute of Materials, London, und 2011 den Weissenberg Award der European Society of Rheology. Die East China University of Science and Technology, Shanghai, ernannte ihn 2002 zum "Guest Professor".

Alexander Kurz

**Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des
TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte
Kristallisation von Polypropylen**

Universitätsverlag der TU Berlin

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de/> abrufbar.

Universitätsverlag der TU Berlin 2013

<http://www.univerlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88 (im VOLKSWAGEN-Haus), 10623 Berlin

Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133

E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Technische Universität, Diss., 2013

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Radusch

Die Arbeit wurde am 17. September 2013 unter Vorsitz
von Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers erfolgreich verteidigt.

Das Manuskript ist urheberrechtlich geschützt.

Druck: Endformat GmbH, Berlin

Satz/Layout: Alexander Kurz

ISBN 978-3-7983-2642-2 (Druckversion)

ISBN 978-3-7983-2643-9 (Onlineversion)

ISSN 0174-4003 (Druckversion)

ISSN 2197-814X (Onlineversion)

Zugleich online veröffentlicht auf dem Digitalen Repitorium
der Technischen Universität Berlin:

URL <http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/index/index/docId/4228>

URN <urn:nbn:de:kobv:83-opus4-42287>

[<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:83-opus4-42287>]

Vorwort des Herausgebers

Im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen kristallisieren Polymere nur selten vollständig. Durch die gegenseitige räumliche Behinderung der langen Makromoleküle ist die Bildung von Einkristallen stark gehindert. Ein charakteristisches Strukturelement von teilkristallinen Polymeren ist die lamellenartige Struktur eines Faltenkristalls mit angrenzenden amorphen Bereichen. Vom isotaktischen Polypropylen (PP) sind vier Kristallmodifikationen bekannt, die α -, β -, γ - und die smektische Modifikation. Diese unterscheiden sich in den kristallographischen Symmetrien und der Anordnung der isotaktischen Makromoleküle. Mehrere Lamellen können vielfältig geordnete überlamellare Strukturen bilden. Ihre Dimensionen reichen von kleinen Lamellenstapeln im Nanometerbereich bis zu großen Sphärolithen mit Durchmessern von über 100 μm . Mechanische Eigenschaften und die Transparenz hängen wesentlich von den Überstrukturen ab. Folglich nehmen Nukleierungsmittel eine Schlüsselrolle bei der Optimierung mechanischer und optischer Eigenschaften ein. Sie erhöhen die Anzahl der Kristallisationskeime in der Schmelze und führen zu einer feineren Textur. Die Größe der Sphärolithe und Kristallite wird drastisch reduziert und die Transparenz verbessert. Dabei haben sich Sorbitolderivate als besonders effektive Nukleierungsmittel für PP erwiesen.

Bei der Weiterentwicklung und Qualifizierung von Nukleierungsmitteln wird meist die Kristallisation der ruhenden Schmelze betrachtet. Es ist aber seit den bahnbrechenden Arbeiten von Janeschitz-Kriegl und Mitarbeitern in den 1980er Jahren bekannt, dass Scherung und Schergeschwindigkeit schon bei nicht-nukleiertem PP einen erheblichen Einfluss auf die nachfolgende Kristallisation haben. Herr Dipl.-Ing. Alexander Kurz hat es sich zur Aufgabe gemacht, die scherinduzierte Kristallisation von PP und ihre Abhängigkeit von der Konzentration des neuesten Vertreters der Sorbitolderivate, des TBPMN, zu untersuchen. Seine Forschungsergebnisse leisten einen wesentlichen Beitrag zum besseren Verständnis dieser komplexen Zusammenhänge und besitzen eine beachtliche Relevanz für die Polymertechnik.

Berlin, im September 2013

Manfred H. Wagner

Für meine Eltern

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner für die interessante Aufgabenstellung, das Vertrauen und die fachliche Expertise sowie für die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die Anregungen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Radusch danke ich für die Übernahme des Korreferates und für seine Unterstützung. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers für die Übernahme des Promotionsvorsitzes und für die Begleitung während meines Studiums der Werkstoffwissenschaften.

Herrn Dr. rer. nat. Bernd R. Müller und der BAM Fachgruppe Mikro-ZfP sowie Herrn Dr. rer. nat. Seppo Syrjälä vom Department of Plastics and Elastomer Technology der TU Tampere danke ich für die Zusammenarbeit, ihren fachlichen Rat und für die zusätzlichen Möglichkeiten der Analytik.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. rer. nat. Víctor Hugo Rolón Garrido für seine Freundschaft und für die großartige Unterstützung. Außerdem danke ich Herrn Dr.-Ing. Tobias Himmel für seine Ratschläge und für die gemeinsame Zeit als Mitstreiter in der Rheologie. Mein Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Polymertechnik und Polymerphysik der TU Berlin: Matthias Kruse, Astrid John-Müller, Koji Ogura, Falk Rohnstock und Christian Wyrwich.

Persönlich bedanken möchte ich mich bei meinen langjährigen Freunden Maren und Wojtek, die mich selbst in angespannter Situationen ertrugen und deren Beistand und Freundschaft mir immer Rückhalt gaben.

Nicht zuletzt meinen Eltern und meiner Schwester bin ich für die unentwegte moralische wie tatkräftige Unterstützung sowohl während des Studiums als auch während der Promotionszeit zu tiefstem Dank verpflichtet. Ihnen ist die vorliegende Arbeit von ganzem Herzen gewidmet.

Kurzfassung

Kunststofferzeugnisse aus Polypropylen besitzen auf Grund der großen Produkt- und Eigenschaftsvielfalt einen enormen Verbreitungsgrad. Als teilkristalliner Thermoplast zeichnet sich isotaktisches Polypropylen (iPP) zudem durch zwei dominierende Kristallmodifikationen (α -iPP und β -iPP) mit unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften aus. Die Verarbeitungsverfahren erstrecken sich vom Spritzgießen über das Blasformen bis hin zum Tiefziehen und Schweißen. Dabei wird der Kunststoff einer großen Scherdeformation unterworfen, die einen prägenden Einfluss auf die Mikrostruktur und auf die makroskopischen Eigenschaften hat. Eine gleichzeitig zur Abkühlung einwirkende Scherdeformation kann die Kristallisation beschleunigen und Gefügeorientierungen hervorrufen. Der Einsatz und die stetige Verbesserung von Sorbitol-Derivaten als Nukleierungsmittel in iPP ist von hoher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Mit ihrer Verwendung wird eine Gefügeverbesserung sowie eine gezielte Beeinflussung der mechanischen und optischen Eigenschaften angestrebt.

Ziel dieser Arbeit ist es, für isotaktisches Polypropylen (α -iPP) das Phasenverhalten und die Nukleierungswirkung der aktuellen Sorbitol-Entwicklung 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)-methylen]-nonitol (TBPMN) eingehend thermodynamisch, rheologisch und röntgenographisch zu charakterisieren.

Im Ergebnis konnten thermodynamische und linear-viskoelastische Untersuchungen zur TBPMN-Ausscheidungs-dynamik eine graduelle Zunahme der Umwandlungstemperaturen mit steigendem TBPMN-Anteil nachweisen. Ein Optimum von Kristallinität und von Nukleierungseffizienz wird schon bei geringem TBPMN-Gehalt erzielt und eine weitere Konzentrationserhöhung ermöglicht lediglich eine minimale Steigerung der Nukleierungswirkung. Die iPP/TBPMN-Systeme zeichnen sich im Zustand der homogenen Schmelze durch ein identisches linear-viskoelastisches Verhalten aus. Erst bei Erreichen der konzentrationsspezifischen Ausscheidungstem-

peraturen tritt thermorheologisch komplexes Verhalten auf. Die Fibrillen-Struktur des TBPMNs zeigt sich im van Gorp-Palmen-Plot durch Minima der Gelsteifigkeit.

Schon geringe TBPMN-Konzentrationen bewirken eine signifikante Beschleunigung der Kristallisation. Bei Scherdeformationen mit konstanter Scherrate lässt sich für alle nukleierten Systeme ein exponentieller Zusammenhang von Induktionszeit und Scherrate feststellen. Dabei kann durch die Berechnung der Weissenberg-Zahlen für nicht-modifiziertes iPP ein molekularer Bezug für den Übergang von punktförmigen Keimen zu orientierten Kettensegmenten hergestellt werden. Im Gegensatz zu der geringen Konzentrationsabhängigkeit bei Scherung mit konstanter Scherrate führt eine kurzzeitige Scherung zu einer TBPMN-Abhängigkeit mit Potenzcharakter. Die Induktionszeitabnahme erfolgt reziprok proportional zur Nukleierungsmitteloberfläche, so dass die Annahme eines epitaktischen Aufwachsens von iPP auf TBPMN-Fibrillen bestätigt wird.

Durch Ex-situ-Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXD) wird eine deutliche Texturbildung in Abhängigkeit vom rheologischen Deformationsprofil nachgewiesen. Eine detaillierte Analyse der kristallographischen Verzweigungsbildung von iPP zeigt, dass diese unabhängig vom Nukleierungsmittel TBPMN und ausschließlich deformationsbestimmt erfolgt.

Abstract

The properties of plastics are strongly influenced by the method of manufacture, processing conditions and microstructure. Hence, polymer crystallization has attracted great scientific and industrial attention during the past 30 years. Isotactic polypropylene (iPP) is a commonly used semi-crystalline thermoplastic with exceptional mechanical properties. Since the α -phase of iPP is the thermodynamically stable crystalline form, it is the most common modification of iPP. Current investigations concerning crystallization kinetics of polypropylene have led to the development of a vast variety of novel nucleating agents. The use of organic nucleators, for example sorbitol derivatives, facilitates increased efficiencies of nucleation, because polymer chains epitaxially crystallize at these finely dispersed sugar networks.

The present study aimed to investigate the crystallization kinetics and the nucleation efficiency of iPP blended with the novel sorbitol derivate 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)-methylene]-nonitol (TBPMN). Special emphasis was given to iPP/TBPMN phase behaviour and to the effect of shear deformation on the microstructure formation. A standard isotactic polypropylene with narrow MWD was blended by extrusion with various concentrations of TBPMN.

Dynamic DSC analysis of nucleated iPP at quiescent conditions verified a general improvement of crystallinity and nucleation efficiency. Furthermore, reaction of iPP with TBPMN was analysed by dynamic DSC experiments in order to evaluate phase behaviour and miscibility. The thermal stability of TBPMN was evaluated by TGA measurements in oxygen and nitrogen atmosphere. Finally the degradation products of the nucleating agent were characterized by means of FTIR spectroscopy. Crystallization kinetics of iPP under shear treatment were dominated by TBPMN and its network formation during liquid-solid phase separation. Oscillative temperature sweeps within the linear viscoelastic regime allowed a characterization of

gelation and temperature hysteresis. An optimum in the nucleation efficiency was reached at small concentrations of TBPMN although larger amounts of sorbitol led to an increase in transition temperatures. Furthermore, phase separation effects and their influence on flow induced crystallization (FIC) were analyzed by linear oscillative shear rheology at different temperature histories related to TBPMN transition temperatures. Prior to TBPMN phase separation from the homogeneous melt, all nucleated systems showed the same linear viscoelastic characteristics as non-modified iPP. But at the starting point of liquid-solid phase separation, a change in the viscoelastic response to thermorheological complexity was detected.

In order to investigate the formation of flow orientated iPP crystals, various deformation histories were imposed on the TBPMN network prior to polypropylene crystallization. Step-shear and continuous-shear experiments were performed in order to study the dominating effects on flow induced crystallization kinetics such as shear rate or shear time. Continuous shear histories with constant shear rate resulted in an exponential relation between induction times and shear rate. Based on the determination of Weissenberg numbers (We) for non-modified iPP, a correlation of the transition from point-like nuclei to oriented structures was obtained. In contrast to deformations with constant shear rate, step-shear experiments revealed a power law dependency between TBPMN content and induction times. The power law exponent obtained from the experimental data indicates an epitaxial growth of polypropylene chains on TBPMN fibrilla. WAXD analysis of reflections of the iPP α -crystals showed a strong alignment of the polymer chains due to FIC as well as a shear deformation dependency of crystallographic branching, especially for step-shear histories.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Danksagung | i |
| Kurzfassung | iii |
| Abstract | v |
| 1 Hintergrund | 1 |
| 1.1 Motive und Zielsetzung | 1 |
| 1.2 Kristallmorphologie der Polymere | 3 |
| 1.3 Kristallmodifikationen von isotaktischem Polypropylen | 5 |
| 1.4 Nukleierungsmittel für isotaktisches Polypropylen | 8 |
| 1.5 Methoden und Herangehensweise | 16 |
| 2 Thermische Analyse | 19 |
| 2.1 Keimbildung und Keimwachstum | 19 |
| 2.2 Experimentelle Verfahrensweise | 20 |
| 2.3 Strukturaufklärung durch FTIR-Spektroskopie | 23 |
| 2.4 Resultate der Thermischen Analytik | 25 |
| 2.4.1 Kristallinität und Nukleierungseffizienz | 25 |
| 2.4.2 Thermische Stabilität von TBPMN | 28 |
| 2.4.3 Abbauprodukte der thermischen Zersetzung von TBPMN | 32 |
| 2.4.4 Lösungsverhalten von TBPMN mit Polypropylen | 36 |
| 2.5 Zusammenfassung der thermischen Analyse | 39 |
| 3 Linear-viskoelastische Rheologie | 41 |
| 3.1 Einleitung | 41 |
| 3.2 Grundlagen der linear-viskoelastischen Charakterisierung | 42 |
| 3.2.1 Lineare Viskoelastizität | 42 |
| 3.2.2 Die physikalische Gelierung | 45 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.2.3 | Der van Gorp-Palmen-Plot | 46 |
| 3.3 | Experimentelle Verfahrensweise | 47 |
| 3.4 | Resultate zum Ausscheidungsverhalten | 48 |
| 3.5 | Resultate der oszillatorischen Messprofile | 55 |
| 3.6 | Zusammenfassung zum linear-viskoelastischen Verhalten | 61 |
| 4 | Scherinduzierte Kristallisation | 63 |
| 4.1 | Einleitung und Konzepte | 63 |
| 4.2 | Experimentelle Grundlagen der scherinduzierten Kristallisation . . . | 69 |
| 4.2.1 | Definition und Berechnung der Weissenberg-Zahl | 71 |
| 4.3 | Resultate des Continuous-Shear-Protokolls | 74 |
| 4.4 | Resultate des Step-Shear-Protokolls | 85 |
| 4.5 | Zusammenfassung zur scherinduzierten Kristallisation | 96 |
| 5 | Weitwinkel-Röntgenbeugung | 97 |
| 5.1 | Einleitung | 97 |
| 5.2 | Grundlagen der Ex-situ-Röntgendiffraktometrie | 98 |
| 5.3 | Auswirkungen der Scherdeformation und Additivkonzentration auf eine Texturbildung | 100 |
| 5.4 | Entwicklung des (110)-Reflexes als Funktion des Belastungsprofils . | 104 |
| 5.4.1 | Kristallographische Verzweigung von Parent- und Daughter- Lamellen im Vergleich | 104 |
| 5.5 | Zusammenfassung der WAXD-Analysen | 110 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 111 |
| | Symbol- und Abkürzungsverzeichnis | 117 |
| | Anhang | 123 |
| | Literaturverzeichnis | 139 |

1 Hintergrund

1.1 Motive und Zielsetzung

Ein Großteil der im täglichen Gebrauch eingesetzten Polymerprodukte sind teilkristalline Thermoplaste. Ihre Einsatzgebiete reichen von Fasern über Verpackungsmaterialien bis hin zu biomedizinischen Anwendungen. Im Herstellungsprozess werden diese Kunststoffe großen Scherdeformationen unterworfen, welche maßgeblich die Mikrostruktur und damit die makroskopischen Eigenschaften bestimmen. Somit ist es von herausragender Bedeutung, die teilkristalline Polymerstruktur zu kennen und zu beeinflussen. Bei allgemeiner Betrachtungsweise kann die entsprechende Struktur als intrinsischer Verbund aus amorphen und kristallinen Bereichen aufgefasst werden. Beide Phase entstehen spontan während des Abkühlens und bilden in Abhängigkeit von Prozessparametern ein System, welches seine Festigkeit aus kristallinen und die Zähigkeit aus amorphen Anteilen bezieht. Im Gegensatz zu atomar aufgebauten Kristallen verhindert die makromolekulare Kettenstruktur in Polymeren eine vollständige Kristallisation.

Während einer Kristallisation der Polymerschmelze wird die entstehende Morphologie durch das Wechselspiel zwischen Relaxation und Kristallisation beeinflusst [Pearson, 1985]. Die Kristallisationskinetik kann mit einer gleichzeitig einwirkenden Scherdeformation um Größenordnungen beschleunigt werden und induziert Gefügeveränderungen von isotropen Sphärolithen über orientierte Strukturen bis hin zu gestreckten Shish-Kebab Morphologien [Baert et al., 2006; D’Haese et al., 2010]. Zusätzlich kann unter bestimmten Scherbedingungen die Bildung metastabiler Kristallmodifikationen, beispielsweise der β -Phase von Polypropylen, initiiert werden [Somani et al., 2000].

Die Notwendigkeit einer Optimierung beziehungsweise Modifikation der Polymereigenschaften hat zu einer stetig wachsenden Vielfalt an Additiven geführt. Diese verändern beispielsweise die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften des Produktes sowie die Prozessierbarkeit des Ausgangsmaterials gleichermaßen.

ßen. Nukleierungsmittel ermöglichen eine Steuerung des Kristallisationsverhaltens semikristalliner Thermoplaste und haben damit sowohl Einfluss auf die Verfahrenstechnik als auch auf die Produkteigenschaften. Umfang und Mechanismus der Beeinflussung hängen dabei von Konzentration, Größe und Form der Nukleierungsmittel, sowie von deren Wechselwirkung mit dem Polymer auf Basis der chemischen Natur, Gitterparameter und Oberflächenmodifikation ab. Das Hinzufügen von Partikeln zur Polymerschmelze kann in Abhängigkeit von der Matrixkompatibilität eine heterogene Kristallisation initiieren. In diesem Fall führt die geringere Aktivierungsenergie zu einem Kristallisationsbeginn bei höheren Temperaturen und die größere Keimdichte beschleunigt die allgemeine Kristallisationskinetik. Im Resultat wird eine feinere Morphologie erreicht, während metastabile Kristallmodifikationen favourisiert und in stabile Phasen überführt werden können.

Die heterogene Kristallisation von isotaktischem Polypropylen (iPP) kann durch anorganische Nukleierungsmittel wie Calciumcarbonat (β -iPP) [Huang et al., 1995; Libster et al., 2007], metallische Salze [Libster et al., 2007] oder Ton (α -iPP) [de Medeiros et al., 2001; Ferrage et al., 2002] induziert werden. Weitere Untersuchungen zeigen, dass eine Kombination mit Polyethylen oder der Zusatz eines Propylen-Ethylen-Copolymers das Kristallisationsverhalten verbessert und geringe γ -Anteile des Polypropylens stabilisiert werden können [Foresta et al., 2001; Zhao et al., 2001]. Organische Nukleierungsmittel der Sorbitol-Familie [Smith et al., 1994; Shepard et al., 1997] beschleunigen das Kristallisationsverhalten der α -Modifikation von iPP, während durch Trisamide [Marco et al., 2002a; Kristiansen et al., 2006] die β -Phase stabilisiert wird. Sorbitol-Derivate zeichnen sich durch ein besonderes Verhalten gegenüber konventionellen Nukleierungsmitteln aus, da mit der Eigenschaft zum homogenen Lösen in der Polymerschmelze beziehungsweise mit der anschließenden Ausscheidung eine isotrope Verteilung erzielt werden kann [Hoffmann et al., 2001; Marco et al., 2003]. Die kristallographischen Übereinstimmungen zwischen Polypropylen- und Sorbitol-Struktur führen zu einer epitaktischen Kristallisation, so dass im Ergebnis kleine, dispers verteilte Sphärolithe eine hohe Transparenz bereits bei geringen Additivkonzentrationen ermöglichen.

Die kombinierten Effekte von scherinduzierter Kristallisation und Nukleierungsmittelzugabe beeinflussen das Erstarrungsverhalten sowie die morphologische Entwicklung gleichermaßen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine geschlossene These zur Wechselwirkung zwischen iPP und dem aktuellen Produkt der Sorbitol-Familie,

TBPMN (Tabelle 1.3), mit Hinblick auf die Strukturentwicklung bei geringen Unterkühlungen von 10 °C zu erarbeiten. Grundlegende Fragestellungen, die es zu untersuchen gilt, sind die Verschiebung von Umwandlungstemperaturen und die Ausscheidungsdynamik (Sol \leftrightarrow Gel) des TBPMN im kinetischen Verlauf. Im Fokus der Analysen stehen das Relaxationsverhalten der iPP/TBPMN-Systeme als auch die Entwicklung des Fibrillen-Netzwerkes bei linear-viskoelastischer Deformation sowie deren morphologische und kinetische Konsequenzen für die scherinduzierte Kristallisation.

1.2 Kristallmorphologie der Polymere

Annähernd die Hälfte der produzierten, synthetischen Polymere sind teilkristallin. Die wichtigsten Vertreter unter ihnen sind Polyethylen und Polypropylen. Im Vergleich mit Atomkristallen weisen kristalline Bereiche in Polymeren eine starke Anisotropie des Gefüges und der Eigenschaften auf. Diese Charakteristik beruht auf kovalenten Bindungen entlang der Hauptkette und energetisch schwächeren Sekundärbindungen zwischen den Makromolekülen. Für eine Quantifizierung der Teilkristallinität lässt sich der Kristallinitätsgrad, typischerweise zwischen 40% und 70%, als Verhältnis der Kristallfraktion zum Gesamtsystem bezüglich des Volumens, χ_v , oder der Masse, χ_m , in einem Zweiphasenmodell definieren:

$$\chi_v = \frac{v_c}{(v_a + v_c)} \quad \chi_m = \frac{m_c}{(m_a + m_c)}. \quad (1.1)$$

Die Entwicklung eines Polymerkristalls lässt sich auf unterschiedlichen Ebenen charakterisieren. Ausgehend vom Makromolekül kann die Einheitszelle als kleinste kristallographische Einheit in der Größenordnung von 0,1 nm bis 2 nm definiert werden. Aus früheren Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie konnte zunächst für dünne Polymerfilme [Storks, 1938] gezeigt werden, dass einzelne Kristalle mit einem Länge-Durchmesser-Verhältnis von 0,01 lamellar aufgebaut sind und eine Dicke von 10 nm besitzen. Weiterhin wurde in späteren Forschungen nachgewiesen [Keller, 1957], dass die auftretenden Orientierungen in Schichtkristallen mit Dicken von einigen 10 nm nur durch mehrfache Faltung der selben Polymerkette mit einigen 100 nm Länge innerhalb eines Kristalls erreicht werden können. Hieraus ergeben sich zwei kontroverse Modelle, die im Detail den Mechanismus der Kettenfaltung in

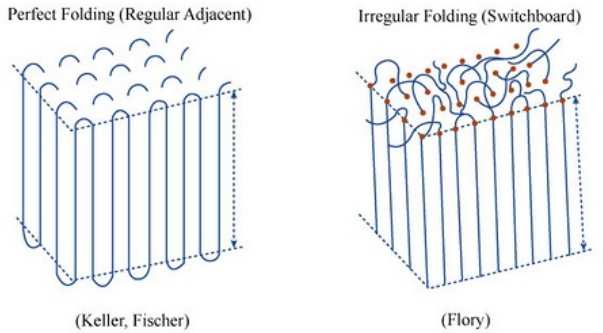


Abbildung 1.1: Modelle der Kettenfaltung [Flory, 1962]

Bezug zur Oberflächentopographie diskutieren (siehe Abbildung 1.1). Einerseits das Modell der geordneten Faltung (regular folding) und andererseits die unregelmäßige Faltung (random switchboard).

Aus Experimenten mit Salpetersäure zur selektiven Degradation konnte gezeigt werden, dass durch Kristallisation in Lösung eine Morphologie der geordneten Faltung mit einem Wiedereintritt der Molekülketten dominiert [Anderson, 1964; Binsbergen and Lange, 1968]. Aus der Schmelze gewachsene Kristalle zeigen dagegen ein unregelmäßiges Auftreten der geordneten Faltung bei abnehmender Wahrscheinlichkeit und können besser mit dem Modell der unregelmäßigen Faltung nach Flory [1962] beschreiben werden. Anhand von Neutronenkleinwinkelmessungen wurde gezeigt, dass keine signifikante Umorientierung der Kettenkonformation bei Kristallisation durch Abkühlen aus der Schmelze auftritt [Stamm et al., 1979]. Die Trägheitsradien teilkristalliner Thermoplaste erfahren keine Änderung, was für eine reguläre Faltung in den Lamellen essentiell wäre. Nach dem Erstarrungsmodell von Fischer lässt sich die Kristallisation als Neuausrichtung von Domänen der Knäulkonformation definieren, der eine sequentielle Anordnung in Kristalllamellen folgt. Eine herausragende Relevanz des Modells lässt sich insbesondere für eine schnelle Kristallisation beispielsweise im Verarbeitungsprozess finden, da hierfür weit reichende Diffusionen der Molekülketten zur Bildung einer Fernordnung auszuschließen sind und eine lamellare Form mit einem Minimum an Kettenbewegung erzielt wird. Auf lokaler Ebene kann ein teilkristallines Polymer als zweiphasiges

Gefüge, bestehend aus alternierenden, kristallinen Domänen und amorphen Zwischenphasen, beschrieben werden. Diese Bereiche werden miteinander durch Molekülfragmente (tie molecules) verknüpft, die aus Lamellenstapeln in die intermediäre, amorphe Phase beidseitig hineinreichen. Diese Verbindungsbrücken dienen nicht nur dem kohäsiven Zusammenhalt, sondern übertragen Spannungszustände im Material. Eine dominierende Anordnung beider Phasenbereiche stellt im Fall einer Kristallisation ohne aufgezwungene Deformation (statisch) die sphärolithische Struktur mit einer Größe von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis 1 mm dar. Ausgehend von einem Kristallisationszentrum wächst diese polykristalline Anordnung aus Lamellenstapeln kugelförmig in die Polymerschmelze hinein. Die radiale Wachstumsrichtung entspricht dabei einer kristallographischen Hauptachse [Bower, 2004; Cunha and Fakirov, 2000]. Verteilung und Größe der sphärolithischen Strukturen hängen von entsprechenden Kristallisationstemperaturen ab, so dass sich große, fibrilläre Geometrien für Temperaturen nahe der Schmelztemperatur bilden beziehungsweise bei großen Unterkühlungen hohe Keimdichten zu erwarten sind und zu einem Verlust der sphärischen Symmetrien führen.

1.3 Kristallmodifikationen von isotaktischem Polypropylen

Isotaktisches Polypropylen (iPP) ist in der industriellen Produktion ein weit verbreitetes Polymer beispielsweise für die Herstellung von Flaschen, Fasern und Folien. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften von iPP sind in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung für die Produkteigenschaften einerseits und den Herstellungsprozess andererseits. Auf Grund der komplexeren Kristallographie der Einheitszelle benötigt die Bildung stabiler Kristallkeime eine größere Unterkühlung als zum Beispiel für Polyethylen. Nukleierungsmittel bieten in diesem Zusammenhang einen entscheidenden Vorteil im Hinblick auf die Prozesszeiten und auf die Produktmorphologie.

Bei isotaktischem Polypropylen dominieren zwei polymorphe Kristallmodifikationen (Tabelle 1.1), welche aus verschiedenen Packungsdichten identischer Kettenkonformationen resultieren. Die monokline α -Form ist die thermodynamisch stabile Modifikation (Abbildung 1.2). Sie überwiegt bei moderaten Abkühlbedingungen im Labor beziehungsweise im Großteil der technischen Erstarrungsprozesse. Im Gegensatz dazu kann die metastabile β -Modifikation nur unter definierten Bedingungen

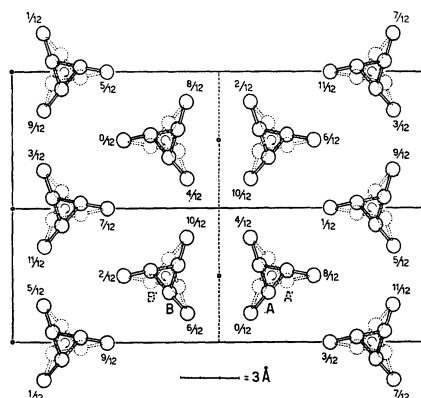


Abbildung 1.2: α -Modifikation des isotaktischen Polypropylens [Lotz et al., 1996]

| Typ | \vec{a} nm | \vec{b} nm | \vec{c} nm | α^E ° | β^E ° | γ^E ° | Kristall- system |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------|
| α | 0,665 | 2,096 | 0,650 | 90,0 | 99,8 | 90,0 | monoklin |
| β | 1,101 | 1,101 | 0,650 | 90,0 | 120,0 | 90,0 | trigonal |
| γ | 0,854 | 0,993 | 4,424 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | orthorombisch |

Tabelle 1.1: Vergleich der Kristallmodifikationen von isotaktischem Polypropylen [Lotz et al., 1996]

wie sehr hohen Abkühlraten, speziellen Temperaturprofilen oder durch Verwendung ausgewählter heterogener Nukleierungsmittel [Huang et al., 1995; Dou, 2009] reproduziert werden. Diese Kristallmodifikation zeigt höhere Werte für Bruchdehnung und Schlagzähigkeit, jedoch führen Wärmezufuhr oder Dehnung zu einer Phasenumwandlung in die stabile α -Modifikation unter Volumenreduktion. Weiterhin existieren für isotaktisches Polypropylen die triklone γ -Phase [Thomann et al., 1996], deren Bildung durch hohe Drücke induziert wird, und die smektische Phase. Die Anzahl der Monomereinheiten für eine vollständige Helixumdrehung wird durch die Größe der substituierten Gruppen bestimmt. Für isotaktisches Polypropylen ergeben sich für einen Helixumlauf daher drei Einheiten (3_1 Helix).

Abbildung 1.3 zeigt die Röntgenbeugungsaufnahme einer orientierten iPP-Faser. Nach Samuels and Yee [1972] können die Winkelpositionen der anisotropen, azimu-

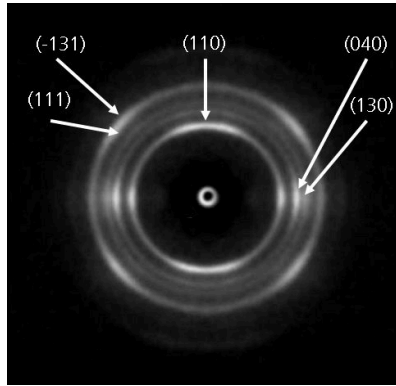


Abbildung 1.3: Röntgenbeugungsaufnahme einer orientierten α -iPP Faser [Fachbereich 8.5 Mikro-ZfP der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung]

talen Intensitätsverteilung folgenden Reflexen zugeordnet werden $2\theta(110) = 14,1^\circ$, $2\theta(040) = 16,9^\circ$, $2\theta(130) = 18,5^\circ$, $2\theta(111) = 21,4^\circ$ und $2\theta(-131) = 21,8^\circ$.

In der "cross-hatched" Intensität des (110)-Reflexes zeigt sich eine Besonderheit des isotaktischen Polypropylens, da sekundäre Lamellen (*Daughter*) auf zuvor gebildete Kristalllamellen (*Parents*) aufwachsen. Lotz and Wittmann [1986] liefern ein umfassendes Modell zur kristallografischen Verzweigungsbildung auf Grundlage der Forschungsarbeiten von Khoury [1966], Padden and Keith [1966, 1973]. Insbesondere Analysen von Kumaraswamy et al. [2000] zur scherinduzierten Kristallisation beziehen die "Parent-Daughter" Verteilung ein, während Dean et al. [1998] die Effekte der Faserverstärkung auf eine molekulare Orientierung studieren. Im Ergebnis ermöglicht die Faserachse ein Referenzsystem, dessen Orientierung der Deformationsrichtung entspricht. Abbildung 1.4 zeigt hierzu ein idealisiertes Modell der kristallografischen Anordnung. Hintergrund der Verzweigung ist eine Kompatibilität zwischen den Parametern \vec{a} und \vec{c} der Einheitszelle. Aus dem Modell geht in Übereinstimmung mit den Weitwinkel-Röntgenbeugungsaufnahmen hervor (Abbildungen 1.3 und 1.4), dass auf Grund der Orthogonalität von b-Achse und Faserrichtung die Intensität für den (040)-Reflex beider Lamellenformen äquatorial beschränkt ist. Für den (110)-Reflex liegt die c-Achse der primären Lamellen parallel zur Faserachse. Dies führt zu einem äquatorialen Intensitätspeak, während

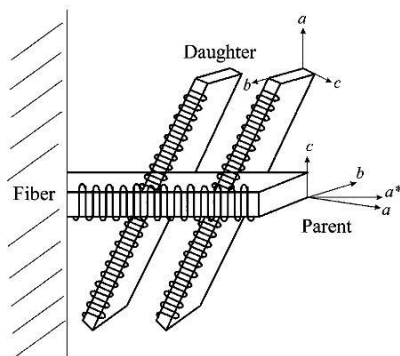


Abbildung 1.4: Strukturmodell zur kristallographischen Verzweigung von *Parent*- und *Daughter*-Lamellen [Dean et al., 1998]

die c -Achse der sekundären Lamellen orthogonal zur Faserrichtung liegt und ein Intensitätsmaximum entlang des Meridians hervorruft.

1.4 Nukleierungsmittel für isotaktisches Polypropylen

Der Einsatz von Nukleierungsmitteln in isotaktischem Polypropylen ist von hoher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Eine Verwendung dieser Additive ermöglicht kontrollierte Kristallisationsprozesse und somit eine Modifikation der optischen, mechanischen und Oberflächeneigenschaften mit Hinblick auf definierte Applikationsvorgaben. In Abhängigkeit vom eingesetzten Nukleierungsmittel werden die Bildung von α - oder β -Phase des isotaktischen Polypropylens begünstigt.

Derivate des Sorbitols gehören zur Gruppe der organischen Nukleierungsmittel, welche im Verlauf der letzten 20 Jahre zunehmend Verwendung in der Polymerverarbeitung gefunden haben und zu den effizientesten Nukleierungsmitteln für Polypropylen gehören. Vom Beginn der Entwicklung bis hin zum aktuellsten, kommerziell erhältlichen Produkt sind die bekanntesten Vertreter DBS, MDBS, DMDBS und TBPMN (Tabelle 1.2). Der Forschungsschwerpunkt liegt auf einer verbesserten Nukleierungseffizienz durch gesteigerte Löslichkeit und Verteilung in der Polymermatrix, als auch auf einer erhöhten Temperaturstabilität. Neben einer Reduktion der Prozesszeiten durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur stehen

| Abkürzung | Name | Generation |
|-----------|--|------------|
| DBS | 1,3:2,4-dibenzylidensorbitol | 1. |
| MDBS | 1,3:2,4-bis(p-methylbenzyliden)sorbitol | 1. |
| PDTS | 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzyliden)-D-sorbitol | 1. |
| EDBS | 1,3:2,4-bis(p-ethylbenzyliden)sorbitol | 2. |
| DMDBS | 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol | 3. |
| TBPMN | 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)-methylen]-nonitol | 4. |

Tabelle 1.2: Kommerziell verfügbare Nukleierungsmittel des Sorbitols

auf Grund der Bildung kleinerer Sphärolithe eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vordergrund. Der Einsatz von Sorbitol-Derivaten in Polypropylen legt jedoch den Fokus auf eine Optimierung der optischen Eigenschaften hinsichtlich einer verbesserten Transparenz in teilkristallinen Thermoplasten [Maier et al., 1999]. Sphärolithe verursachen eine Trübung des Polymers, sofern ihr Durchmesser größer als die Hälfte der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ist beziehungsweise sofern die Dichten sowie Brechungsindizes der amorphen und kristallinen Bereiche einen deutlichen Unterschied aufweisen.

Sorbitol-Moleküle zeigen eine starke Tendenz zur Selbstorganisation in dreidimensionale, molekulare Netzwerke innerhalb eines organischen Mediums, respektive des Polymers. Es erfolgt eine physikalische Gelierung der flüssigen Matrix zum Organogel. Auf Basis der chemischen Struktur (siehe Abbildung 1.5) und molekularen Modellrechnungen [Kobayashi et al., 1998] sowie mittels Infrarotspektroskopie [Yamasaki et al., 1995] konnte gezeigt werden, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylgruppen und acetalen Sauerstoffatomen benachbarter Sorbitol-Moleküle verantwortlich für eine Netzbildung sind. Fundamentale Untersuchungen an DBS in niedermolekularen, organischen Lösungsmitteln zeigten in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 1.6) die helikalen Nanofibrillen des Gelnetzwerkes mit einem typischen Durchmesser von 10 nm [Thierry et al., 1992; Wilder et al., 2003]. Weiterhin wurden für das komplexere Sorbitol-Derivat MDBS Strukturanalysen des Nukleierungsmittels in einer Polypropylenmatrix mittels TEM durchgeführt [Shepard et al., 1997]. Hochaufgelöste Aufnahmen und anschließende Fourieranalysen einzelner Fibrillen der Sorbitol-Faserbündel weisen hierbei periodische Strukturen entlang der Faserkette nach. Diese treten mit

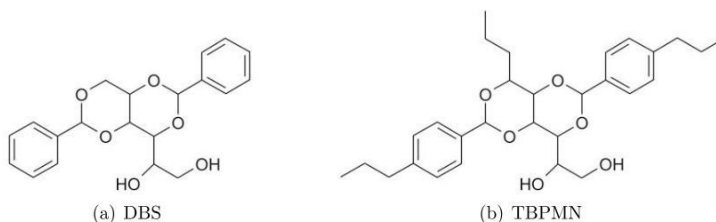


Abbildung 1.5: Chemische Strukturen des Sorbitols: a) DBS und b) TBPMN

einem Abstand von $15 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ auf und bestätigten das helikale Strukturmodell zur Selbstorganisation von DBS nach Yamasaki et al. [1995]. In späteren Untersuchungen zu DMDBS und dessen Fibrillenbildung in einer Polypropylenschmelze konnten Lipp et al. [2006] die Selbstorganisation dieser Nukleierungsmittel anhand von Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) belegen.

Im Gegensatz zu organischen Salzen lösen sich Sorbitol-basierende Nukleierungsmittel in der Polypropylenschmelze und bilden eine homogene Lösung. Die herausragenden Nukleierungseigenschaften ergeben sich aus einer homogenen Verteilung des Sorbitols und der großen Anzahl an Nukleierungsflächen pro Volumeneinheit. Diese werden durch eine Sorbitol-Kristallisation während der Abkühlung gebildet, so dass bezogen auf den Gesamtzustand eine Gelbildung beziehungsweise Gelierungstemperatur definiert werden kann. Smith et al. [1994] haben in ihrer Arbeit die Mechanismen von Zucker Acetal (DBS) als Nukleierungsmittel für Polypropylen untersucht. Aus vergleichenden FTIR-Messungen (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) von reinem DBS und in PP gelöstem DBS konnten die Autoren die Schwingungsbande bei 3222 cm^{-1} intermolekular gebundenen Hydroxylgruppen zuzuordnen. Charakteristisch für diese breite Bande ist ein Bereich von 3550 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} , während für freie Hydroxylgruppen 3670 cm^{-1} bis 3580 cm^{-1} und für intramolekular gebundene Hydroxylgruppen eine scharfe Bande von 3590 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} kennzeichnend sind. Es ließ sich nachweisen, dass DBS im Polypropylen intakt vorliegt und mit nächsten DBS-Nachbarn aggregiert. Spindiffusionsmessungen im Festphasen ^{13}C NMR zur Bestimmung von Domänengrößen belegten kurze Gleichgewichtszeiten und somit kleine Domänen, die fein dispergiert vorliegen. Ausgehend von diesen Daten und dem Mechanismus der Keimbildung konn-

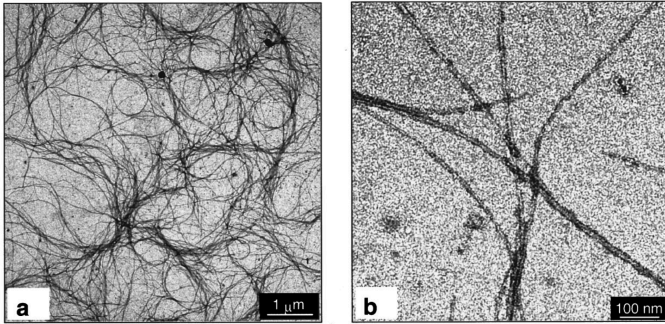


Abbildung 1.6: TEM-Aufnahmen von DBS-Fasern in einem PPO-Gel mit 2 wt% DBS [Fahrländer et al., 2000]

ten weiterführende Modellrechnungen entwickelt werden. Die Kristallisation eines random-coiled Polypropylens in eine 3_1 Helixkonformation ist ein entropieintensiver Vorgang, der durch zusätzliche Oberflächen des Keimbilders unterstützt wird. Hierbei kommen die Autoren zu dem Ergebnis einer stabilisierenden Bindung zwischen Polymer und Nukleierungsmittel, die die Wahrscheinlichkeit einer Relaxation in die random-coiled Anordnung minimiert. Eine Konformationsanalyse des PP/DBS-Komplexes lieferte eine gute Übereinstimmung zwischen der Polypropylenhelix und v-förmigen Kavitäten der DBS-Konformation.

Sorbitol-Derivate sind insbesondere mit dem Schwerpunkt einer guten, homogenen Verteilung in der Polymermatrix entwickelt worden. Hierbei liegt das Nukleierungsmittel gelöst in der Polymerschmelze vor und scheidet sich während der Verarbeitung unterhalb einer kritischen Temperatur in Form eines dreidimensionalen Netzwerkes aus. Mit ihren Forschungen haben Kristiansen et al. [2003] das Phasenverhalten des binären Systems bestehend aus iPP und DMDBS charakterisiert. In diesem Zusammenhang ist die starke Abhängigkeit der Kinetik von den experimentellen Parametern zu berücksichtigen. Auf Grund dessen und unter Beachtung der Analysen zu optischen und thermischen Eigenschaften haben die Autoren ein schematisches, monotektisches Phasendiagramm entwickelt (Abbildung 1.7). In Übereinstimmung mit den Forschungsergebnissen nach Bernland et al. [2009] und anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Resultate können die fundamentalen Kon-

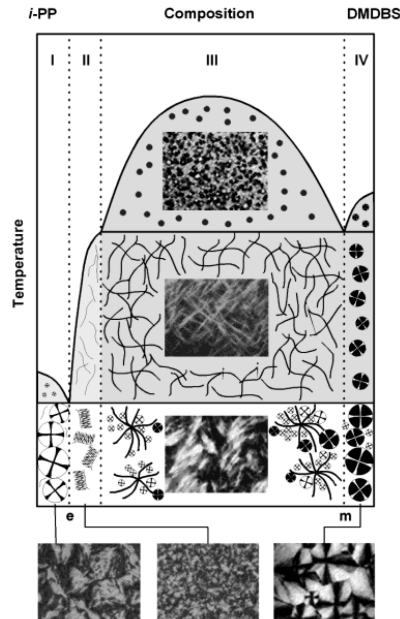


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des monotektisches Phasendiagramms von iPP und DMDBS [Kristiansen et al., 2003]

zepte nach Kristiansen et al. [2003] auf das Phasenverhalten von iPP und TBPMN übertragen werden. Die morphologische Entwicklung lässt sich anhand der Nukleierungsmittelkonzentration in vier Bereiche untergliedern.

- I. Für geringe Additivkonzentrationen unterhalb des eutektischen Punktes kristallisiert das Polymer nach dem Abkühlen aus der homogenen Schmelze vor dem Nukleierungsmittel. Somit hat das Sorbitol keinen nukleierenden Effekt und wirkt als Hochtemperaturverunreinigung. Ein Auftreten dieser "Störung" in der PP-Kristallisation bewirkt eine Trübungszunahme.
- II. Im Hauptanwendungsbereich der Sorbitol-Nukleierung liegen beide Phasen als homogene Schmelze vor. Das Additiv kristallisiert im Kühlintervall ohne eine Phasentrennung in zwei Flüssigkeiten vor dem Polymer. Diese flüssig-

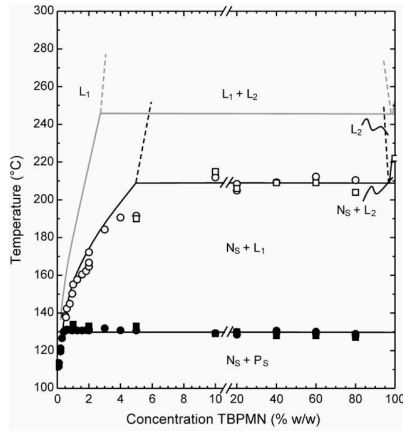


Abbildung 1.8: Phasendiagramm des binären Systems iPP/TBPMN im Kristallisationsverlauf [Bernland et al., 2009]

fest Phasentrennung ermöglicht eine feindisperse Verteilung des Sorbitols mit Strukturen im Submikrometerbereich und eine hohen Dichte an aktiven Nukleierungsflächen. Im Ergebnis werden viele kleine Polymerkristalle gebildet, die zu einer signifikanten Reduktion der Lichtstreuung führen. Als Merkmal der Organogelbildung wird von den Autoren ein Viskositätsanstieg benannt.

- III. Oberhalb der monotektischen Temperatur findet eine flüssig-flüssig Phasentrennung statt, im Verlauf derer das Sorbitol zu großen Domänen koagulierte. Diese kristallisieren zu fibrillaren Strukturen und führen zu einer starken Lichtstreuung beziehungsweise zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften.
- IV. Im Bereich hoher Sorbitol-Konzentrationen kristallisiert dieses vor dem Polymer. Auf Grund geringer Anteile, die einer Verunreinigungen durch Polypropylen entsprechen, wird die Kristallisationstemperatur des Sorbitols herabgesetzt und es dominieren große Primärkristalle des Additivs.

Neue Entwicklungen mit dem Ziel einer verbesserten Transparenz des Polypropylen und einer höheren Löslichkeit in der Polymerschmelze führten zu TBPMN.

Eine bevorzugte Anwendung dieses Nukleierungsmittels wird mit einer Optimierung der eingeschränkten thermischen Stabilität und dem Einsatz höherer Prozesstemperaturen begründet. Bernland et al. [2009] haben in Analogie zu den Forschungen von Kristiansen et al. [2003] das Phasenverhalten von iPP/TBPMN anhand thermischer und optischer Untersuchungen ausgewertet (Abbildung 1.8). Hierbei zeigt das untersuchte System ein äquivalentes monotektisches Verhalten im Vergleich zu iPP/DMDBS, jedoch mit einer erhöhten Kompatibilität zwischen Polymer und Nukleierungsmittel. Eine Verschiebung der flüssig-flüssig Phasentrennung zu höheren TBPMN-Konzentrationen von ca. 5 wt% kann dies belegen. Konzentrationen des Nukleierungsmittels unterhalb von 0,1 wt% führen zu keiner signifikanten Beeinflussung der Kristallisationstemperatur von iPP. Optische Studien belegen in diesem Zusammenhang, dass TBPMN in dem entsprechenden Konzentrationsintervall nicht als Nukleierungsmittel, sondern als temperaturstabiles Verdünnungsmittel wirkt. Als Folge dessen stimmen die ausgewerteten Sphärolithgrößen mit denen des reinen Polymers überein. Erst Additivgehalte über 0,1 wt% führen zu einer Reduktion der Sphärolithdurchmesser und zu einer deutlichen Steigerung der Kristallisationstemperatur, bis ein Plateauwert von 130 °C ab 0,4 wt% erreicht wird. Im Fokus der Fibrillenbildung wird der Vorteil von TBPMN gegenüber DMDBS deutlich, da für letzteres bei 1,0 wt% stabile Faserstrukturen durch optische Mikroskopie nachweisbar sind (Abbildung 1.9). Auf Grund der komplexeren Substituenten von TBPMN entsteht eine feinere Morphologie mit einer Zunahme von aktiven Nukleierungsflächen. Im Zusammenhang mit der Bildung einer homogenen Lösung, der anschließenden flüssig-fest Phasentrennung im relevanten Konzentrationsbereich und der epitaktischen Interaktion erscheint es nahe liegend, bei der Nukleierung von iPP mit Sorbitol-Derivaten von einem quasi-homogenen Nukleierungsmittel zu sprechen.

In Untersuchungen zu frühen Sorbitol-Derivaten haben verschiedene Autoren mit umfangreichen Experimenten für geringe [Shepard et al., 1997] als auch für hohe [Kristiansen et al., 2003] Additivkonzentrationen eine Grenze in den erzielten Eigenschaftsverbesserungen nachgewiesen und diese als Sättigung der Nukleierungseffizienz identifiziert. Marco et al. [2003] haben umfangreiche Analysen der Kristallisationskinetik sowie des Schmelzeverhaltens von iPP/DMDBS-Systemen durchgeführt und eine deutliche Zunahme der kinetischen Parameter bis zu einem Additivgehalt von 0,3 wt% gefunden. Während für die Umwandlungstemperaturen (T_c und

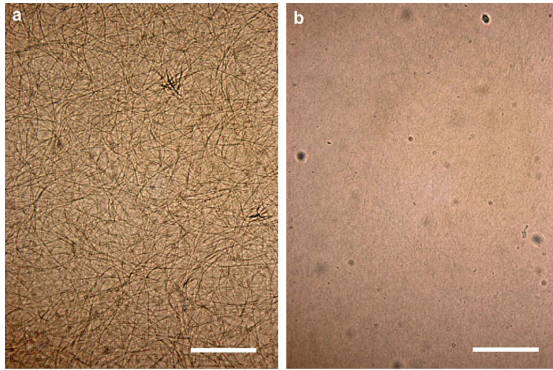


Abbildung 1.9: Optische Mikroskopieaufnahmen von Schichten mit 2 wt% a) iPP/DMDBS und b) iPP/TBPMN, Maßstab $\equiv 50 \mu\text{m}$ [Bernland et al., 2009]

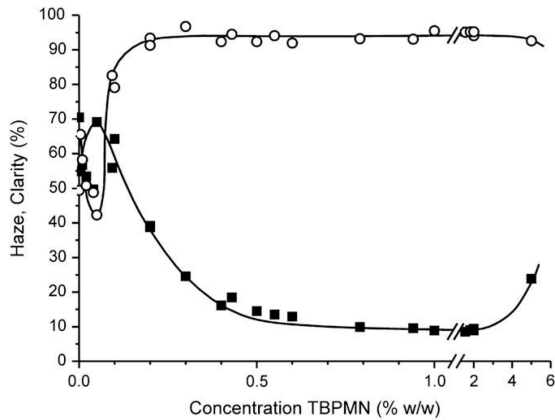


Abbildung 1.10: Sättigung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der TBPMN-Konzentration [Bernland et al., 2009]

T_m) des nukleierten Polypropylens ein konstantes Niveau im Bereich von 0,1 wt% bis 0,3 wt% DMDBS erreicht wird, nimmt die Gelierungstemperatur des Nukleierungsmittels mit steigender Konzentration zu [Shepard et al., 1997]. Die optischen Eigenschaften erreichen mit der Transparenz bei einer Konzentration von 0,2 wt% das Maximum, während die Trübung ab 0,5 wt% minimal wird. Im Vergleich zu DMDBS kann für TBPMN ein allgemein schwächerer Trübungswert im gesamten Intervall der flüssig-fest Phasentrennung erzielt werden (Bereich II in Abbildung 1.10). Analog zu den optischen Eigenschaften lässt sich auch für die Zugfestigkeit von iPP/TBPMN-Systemen eine Sättigung ab einem kritischen Gehalt von 0,3 wt% definieren.

1.5 Methoden und Herangehensweise

Verschiedene Zusammensetzungen aus Sorbitol und isotaktischem Polypropylen werden zur Einordnung der Nukleierungswirkung im Kontext der Sorbitol-Entwicklung klassifiziert. Als Basispolymer dient das isotaktische Polypropylen HG 313 MO der Firma Borealis. Das eingesetzte Nukleierungsmittel TBPMN mit der Handelsbezeichnung Millad NX 8000 stammt von der Firma Milliken Chemical (Tabelle 1.3). Im Rahmen der Untersuchungen werden verschiedene Zusammensetzungen aus iPP und TBPMN im Konzentrationsbereich von 0,3 wt% bis 8,9 wt% durch Extrusion mit dem Göttfert Plastifizierextruder bei 230 °C realisiert. Anschließend erfolgt eine Planarisierung des Extrudats mittels einer Heizpresse bei 220 °C für 5 min. Im Folgenden werden diese standardisierten Probensysteme unter dem Begriff *Extrusionsproben* zusammengefasst und nach dem zugegebenen TBPMN-Gehalt deklariert. Als Referenzsystem wird reines iPP den gleichen Präparationsschritten unterworfen und trägt die Bezeichnung "0,0", während beispielsweise das extrudierte iPP/TBPMN-System mit 0,7 wt% durch "0,7" abgekürzt wird. Auf spezielle Probensysteme wird in den entsprechenden Kapiteln gesondert eingegangen. Im Fall einer exemplarischen Datenpräsentation befinden sich die Ergebnisse der vollständigen Messreihen im Anhang.

Die verwendeten Untersuchungsprofile basieren auf Konzepten zur getrennten thermischen und rheologischen Charakterisierung. Anschließend stehen die kombinierten Einflussfaktoren von nichtlinearer Scherung und epitaktischem Nukleierungsmittel im Fokus der Analysen.

Tabelle 1.3: Gegenüberstellung der verwendeten Materialien

| Name | Handelsbezeichnung | ρ kg/m ³ | M_n g/mol | M_w g/mol | T_m °C | T_c °C |
|-------|--------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| iPP | HG 313 MO | 910 | 52424 | 171562 | 162 | 120 |
| TBPMN | NX8000 | 1220 | - | - | 239 | - |

Auf Grundlage der thermischen Untersuchungen werden die Ausscheidungs-
dynamik und die Phasenumwandlung in DSC-Experimenten detektiert. Die Bestimmung
der Kristallinität ist ebenso möglich wie eine Abschätzung der thermischen Stabili-
tät. Abschließend können die Resultate zum Kristallinitätsgrad durch Auswertung
definierter IR-Banden im FTIR-Spektrometer ergänzt und die thermische Stabili-
tät bei verschiedenen Atmosphären im thermogravimetrischen Messprofil charakte-
risiert werden.

Verschiedenste rheologische Messprofile zur oszillatorischen Deformation ermög-
lichen eine Darstellung der linearen Viskoelastizität. Als Funktion von Temperatur
und TBPMN-Konzentration werden die Ausscheidungs-
dynamik (Sol-Gel) und die Bildung des Sorbitol-Netzwerkes dokumentiert. In anschließenden Untersuchungen
folgen Analysen der Gelstruktur und der Gel-Sol Umwandlung.

Die kombinierten Effekte einer beschleunigten Kristallisation durch Nukleierungs-
mittel und Scherung werden durch nichtlineare Fließversuche untersucht. Hierbei
erfolgt eine Charakterisierung der Auswirkungen von Scherdauer, Scherrate und
TBPMN-Gehalt auf die Kristallisation bei zeitlich konstanten (Continuous-Shear)
und zeitlich begrenzten (Step-Shear) Scherdeformationen.

Auf Grundlage der Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXD) kann die Kristallmor-
phologie als Resultat der Scherdeformation klassifiziert werden. Die Entwicklung
spezifischer Reflexprofile ermöglicht eine Berechnung von relativen Orientierungs-
faktoren in Abhängigkeit von Scherparametern und TBPMN-Konzentration.

2 Thermische Analyse

2.1 Keimbildung und Keimwachstum

Die grundlegenden Konzepte der klassischen Keimbildungstheorie können unter Berücksichtigung einer starken Anisotropie auf die Kristallisation von Polymeren angewendet werden. Basiselemente der Kristallisationstheorie werden als Parallelepipede betrachtet, die äquivalent zu Fragmenten der Makromoleküle in Form von Elementarzellen sind. Die Kristallisation eines Polymers wird dabei als Phasenübergang erster Ordnung, bestehend aus einer Keimbildungs- und einer Keimwachstumsphase, beschrieben. Zur Bildung eines geordneten Bereiches innerhalb der Schmelze muss sich eine Grenzfläche zwischen beiden Phasen bilden, deren Energieanteil nur durch die Differenz der Freien Enthalpien von Schmelze und Kristall in einer unterkühlten Schmelze bereitgestellt werden kann. Die prinzipielle Einteilung der primären Kristallisation (Keimbildung) erfolgt in homogene (thermische) und heterogene (athermische) Keimbildung. Auf Grund der Brownschen Molekularbewegung führen im Fall der thermischen Keimbildung stochastische Fluktuationen in der Polymerschmelze zu kristalläquivalenten Bereichen, sogenannten Embryonen. Oberhalb des Schmelzpunktes sind diese Embryonen instabil und erreichen erst unterhalb des Schmelzpunktes eine kritische, wachstumsfähige Größe. Mit zunehmender Unterkühlung sinkt die Aktivierungsenergie und die Keimbildungsrate durchläuft ein Maximum. Im Fall der athermischen Keimbildung handelt es sich um einen Kristallembryo, der auf Grund einer starken Abkühlung sprungartig den kritischen Zustand erreicht und ein stabiler Keim wird. Dabei wird die heterogene Keimbildung durch eine weitere, bei der betrachteten Kristallisationstemperatur thermisch stabile, Phase induziert. Hierzu können unerwünschte Bestandteile wie Verunreinigungen oder bewusst eingesetzte Additive wie Nukleierungsmittel gezählt werden. Das Wachstum von primären Kristallkeimen wird als sekundäre oder tertiäre Kristallisation definiert. Hierbei reduziert sich die Aktivierungsenergie zur Bildung neuer Grenzflächen auf Grund einer geringeren notwendigen Fläche

für Nukleierungsprozesse höherer Ordnung. Das Wachstumsmaximum der sekundären Kristallisation ist somit zu höheren Temperaturen gegenüber der primären Kristallisation verschoben, so dass Anzahl der Keime und deren Wachstumsrate von der primären Kristallisationstemperatur abhängen. Mit zunehmendem Kristallisationsfortschritt dominieren Diffusionsprozesse von Kettensegmenten über zunehmende Distanzen im Kristall. Als Konsequenz dieses Phänomens lässt sich im Fall verzweigter oder vernetzter Polymerketten eine Zunahme in der primären Kristallisation nachweisen. Das Entwickeln von Vorzugsorientierungen in Nachbarketten führt zu einer gleichzeitigen Abnahme des sekundären Kristallwachstums durch Einschränkung der Segmentdiffusion.

2.2 Experimentelle Verfahrensweise

Thermische Untersuchungsverfahren bilden ein fundamentales Konzept bei der analytischen Auswertung von Phasenumwandlungen. Etablierte Methoden zur Bewertung der Effizienz von Nukleierungsmittel auf die Kristallisationscharakteristik sind zum einen dynamische DSC-Experimente mit einer Auswertung der Kristallisationstemperatur. Zum anderen erzielen isotherme DSC-Experimente eine zeitliche Korrelation mit einem definierten Kristallisationsfortschritt. Jedoch nutzen diese Methoden lediglich das reine Polymers als Referenz für eine vergleichende Analyse, ohne das Maximum der Nukleierungseffizienz in Form selbstnukleierter Keimbildung einzubeziehen. Für eine ausführliche Beurteilung von TBPMN als Nukleierungsmittel ist es daher notwendig, auf die Erweiterung der Definition einer Nukleierungseffizienz (NE) nach Fillon et al. [1993c] zurück zu greifen. Basierend auf vier Prozessschritten wird ein optimales Referenzsystem auf Grundlage des reinen, selbstnukleierten Polymers eingeführt (Abbildung 2.1). Mit ihren Untersuchungen zur Klassifizierung organischer Phosphate haben unter anderem Marco et al. [2002b] diese Methode evaluiert.

Ausgehend von einer thermisch equilibrierten Probe bei Temperaturen deutlich oberhalb der Schmelztemperatur, T_m (Position A in Abbildung 2.1), wird ein Standardzustand durch schnelles Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur, T_c , erreicht. Eine Strukturentwicklung bei dieser Temperatur (Position B) kann leicht über die entsprechende Prozessführung reproduziert werden und ist nur durch molekulare Charakteristika und intrinsische, heterogene Verun-

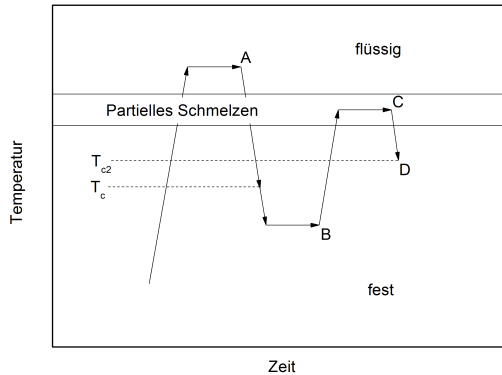


Abbildung 2.1: Schematischer Zeit-Temperatur-Verlauf der Selbstnukleierung; Heiz- und Kühlraten sind variabel, während T_c und T_{c2} von Material und thermischer Vorgeschichte abhängen

reinigungen definiert. Grundlegend für die Bestimmung einer Nukleierungseffizienz ist im dritten Verfahrensschritt die Selbstinduzierte Keimbildung (Self Nucleation: SN). Dabei wird die Polymerprobe auf eine Schmelztemperatur T_m^{SN} (Position C) innerhalb des Temperaturintervalls 2 aus Abbildung 2.2 aufgeheizt. Es werden ein partielles Aufschmelzen und die Bildung äquilibrierter Kristallfragmente eingeleitet. Schlussendlich folgt ein Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur und die Kristallisation (Position D) findet auf Grund der Steigerung an homogenen Nukleierungsflächen bei einer höheren Temperaturen $T_{c2} > T_c$ statt.

Als Referenzwert für die Wahl von T_m^{SN} dient die Schmelztemperatur, so dass eine Einteilung der Schmelzendotherme in drei signifikante Bereiche erfolgt. Das Temperaturintervall 1 in Abbildung 2.2 ist durch ein vollständiges Aufschmelzen der Sphärolithe mit einer konstanten Anzahl thermisch stabiler Keime in der Schmelze definiert. Die Kristallisation erfolgt immer bei der gleichen Kristallisationstemperatur T_c und beschreibt die untere Grenze der Nukleierungseffizienz. Im zweiten Intervall wird durch die Hochtemperaturschulter des Schmelzpeaks das selbstin-

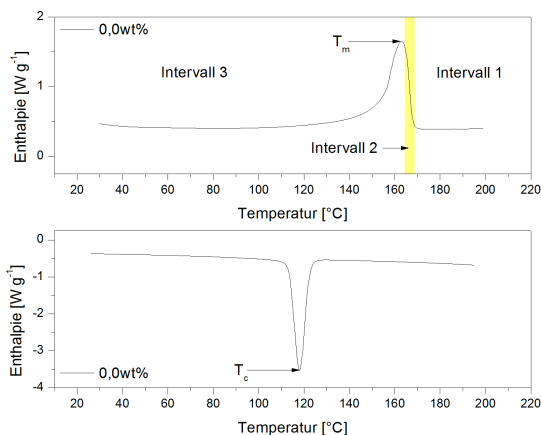


Abbildung 2.2: Schmelzendotherme des nicht-nukleierten Polypropylens (HG 313 MO) unter Einbeziehung der Domänen zur Selbstinduzierten Keimbildung; endotherm ↑

duzierte Kristallisationsintervall gekennzeichnet. Hierbei wird die intrinsische Polydispersität des Polymers dahingehend genutzt, dass nicht alle Polymerkristalle bei T_m^{SN} vollständig aufschmelzen. Für ein teilkristallines Polymer haben individuelle Kristalle unterschiedliche Oberflächen, deren Beitrag der Oberflächenenergien zu einer Reduktion der Schmelzenthalpie beziehungsweise zu einer Absenkung der Gleichgewichtsschmelztemperatur führt. Die verbleibenden Fragmente stabilerer Lamellen liegen anschließend homogen verteilt in der Polymerschmelze vor und dienen im vierten Verahrensschritt der Rekristallisation als Kristallisationskeime. Geringe Variationen in der Schmelztemperatur T_m^{SN} beeinflussen dabei die resultierende Keimdichte drastisch und es muss die optimale Temperatur für eine maximale Selbstnukleierung T_c^{max} experimentell bestimmt werden. Im Gegensatz dazu findet in Intervall 3 ein unvollständiges Aufschmelzen statt und es verbleiben größere Kristallite in der Restschmelze. Diese führen zu einer spontanen Rekristallisation und zu einem zweiten Hochtemperaturpeak im Verlauf der Schmelzendotherme.

Auf Grundlage der gewonnen Messdaten wird die Nukleierungseffizienz als qualitatives Kriterium nach folgender Gleichung bestimmt:

$$NE = \frac{T_c^{NA} - T_c}{T_c^{max} - T_c} \cdot 100. \quad (2.1)$$

Nach allgemeinen Gesichtspunkten bewirkt jedes Nukleierungsmittel, selbst bei minimaler Effizienz, eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur T_c^{NA} gegenüber dem reinen Polymer mit T_c . Dennoch wird im Fall einer optimalen Verteilung und mit einer maximalen Nukleierungsmittelsättigung ein Anstieg der Kristallisationstemperatur unterhalb der selbstnukleierten Kristallisationstemperatur T_c^{max} liegen. Diese Wirkungsdifferenz ist darauf zurück zu führen, dass im Fall exakter kristallographischer Übereinstimmung mit Kristallfragmenten des Polymers aus der Selbstnukleierung eine höhere effektive Keimdichte als bei heterogener Keimbildung durch epitaktisches Wachstum erzielt wird. Nach Fillon et al. [1993a] berechnet sich die Nukleierungseffizienz aus einem Vergleich der Kristallisationstemperaturen der zuvor genannten drei Probenzustände. Die NE-Werte variieren zwischen $NE = 0 \%$ für keine Nukleierungswirkung (T_c^{NA} entspricht T_c) und $NE = 100 \%$ für eine optimale Effizienz (T_c^{NA} entspricht T_c^{max}).

Die Ergebnisse zur thermischen Analyse wurden mittels der Differential Scanning Calorimetry (DSC) unter Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität erfasst. Zum Einsatz kam hierbei eine Mettler Toledo DSC822 im dynamischen Messprofil mit 10 K/min als Heiz- beziehungsweise Kühlrate. Im Temperaturintervall von 25 °C bis 220 °C wurden das nicht-nukleierte Polypropylen und die iPP/TBPMN-Systeme untersucht, für reines TBPMN wurde die Endtemperatur auf 260 °C erhöht. Mit Ausnahme der Untersuchungen zur Nukleierungseffizienz bestehen die eingesetzten DSC-Profile aus zwei Zyklen mit jeweils einer Heiz- und Abkühlphase. Hierbei ermöglicht der erste Zyklus eine Aufhebung der thermischen Vorgeschichte, so dass im anschließenden zweiten Zyklus eine Bestimmung der materialspezifischen, thermodynamischen Größen gewährleistet ist. Die Resultate der entsprechenden Einzelmessungen befinden sich im Anhang.

2.3 Strukturaufklärung durch FTIR-Spektroskopie

Für orientierte Polypropylenfilme hat Kissin [1983] eine infrarotspektroskopische Methode präsentiert, die anhand von zwei kristallinen Schwingungsbanden eine Auswertung des Orientierungsgrades ermöglicht. In einer Abwandlung der Metho-

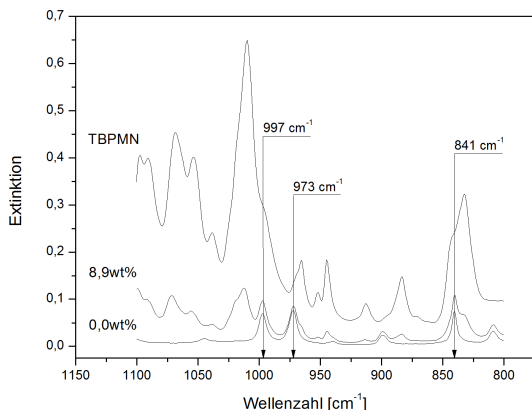


Abbildung 2.3: Ausschnitt der FTIR Spektren für iPP mit 0,0 wt% und 8,9 wt% TBPMN sowie für reines TBPMN

de für FTIR-Spektroskopie kann Lamberti [2003] die Kristallinität und Struktur- bildung von iPP durch Auswertung charakteristischer Banden (siehe Abbildung 2.3) direkt für orientierte und nicht orientierte Proben während der Abkühlung be- stimmen. Die Schwingungsbande bei 841 cm^{-1} wird der kristallinen α -Modifikation sowie der Mesophase zugeordnet und tritt erst mit fortschreitender Erstarrung auf. Die amorphe Bande bei 973 cm^{-1} ist phasenunabhängig und in beiden Zuständen vorhanden. Sie wird als Vergleichsreferenz herangezogen. Aus dem Verhältnis bei- der Banden zueinander kann anschließend ein Maß für die Kristallinität definiert werden. In weiteren Arbeiten zu Einflussfaktoren auf die Polypropylenkristallinität [Law and Simon, 2008; Huy and Adhikari, 2004] wird die helikale Schwingungsban- de bei 997 cm^{-1} als vorteilhafter gegenüber der Bande bei 841 cm^{-1} hervorgehoben, da es sich um eine reine Schwingung der α -Helix handelt.

Die Extinktionsmessungen für reines Polypropylen, TBPMN und die jeweiligen Zusammensetzungen wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR Spec- trometer und dem Smart Orbit ATR-Modul (Diamant 30000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1}) im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} durchgeführt. Aus den Un-

tersuchungen wird deutlich, dass sich das Konzept der Kristallinitätsberechnung mittels FTIR-Analysen bei einer Nukleierung von iPP mit Sorbitol-Derivaten nicht übertragen lässt. Auf Grund sehr ähnlicher Morphologien in den Elementarzellen beziehungsweise in den 3_1 -Helizes erfolgt eine Überlagerung der charakteristischen Polypropylenbanden mit Schwingungen des Sorbitols.

2.4 Resultate der Thermischen Analytik

Unter Berücksichtigung der Resultate von Bernland et al. [2009] wurde die Probenzusammensetzung im Rahmen der thermischen Untersuchungen auf den Übergang in das dritte Phasengebiet mit koagulierten Sorbitol-Domänen erweitert. Eine TBPMN-Konzentration von 2,7 wt% kennzeichnet hierbei die maximal realisierbare Zugabe von Sorbitol innerhalb des homogenen Schmelzbereiches, während sich eine weitere Zusammensetzung mit 8,9 wt% TBPMN im Intervall der flüssig-flüssig Phasentrennung befindet. Diese Compoundzusammensetzung markiert die obere Grenze an Additivzugabe im Rahmen der extrudierten iPP/TBPMN-Systeme. In Erweiterung der dynamischen DSC-Analysen wurden alle nukleierten Proben zusätzlich nach thermodynamischen Konzepten von Fillon et al. [1993b] hinsichtlich des β -Gehaltes ausgewertet. Für eine Nukleierung von isotaktischem Polypropylen mit TBPMN zeigen die gewonnenen Ergebnisse in Übereinstimmung mit bisherigen Arbeiten (siehe Abschnitt 1.4) keine Stabilisierung der β -Phase, so dass weder eine Phasenumwandlungen [Varga et al., 1986] noch eine Rekristallisation von β - in α -Strukturen [Varga, 1986] nachgewiesen werden kann.

2.4.1 Kristallinität und Nukleierungseffizienz

Unter Berücksichtigung der Ausführungen aus Kapitel 1.2 lässt sich der Kristallinitätsgrad aus den Unterschieden in amorphen und kristallinen Massenverhältnissen durch Auswertung der Schmelzenthalpien ΔH_m bestimmen. Mit Kenntnis der extrapolierten Schmelzenthalpie für eine vollständig kristalline Probe (für Polypropylen nach Kristiansen et al. [2003], $\Delta H_{m,e} = 209 \text{ J/g}$) berechnet sich die Kristallinität χ nach folgender Gleichung:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,e}} \cdot 100. \quad (2.2)$$

Tabelle 2.1: Umwandlungstemperaturen und -enthalpien aus dynamischen DSC-Profilen der untersuchten iPP/TBPMN-Compounds

| Probe wt% | T_m^2 °C | T_c^2 °C | T^{Aus} °C | ΔH_m^2 J/g | ΔH_c^2 J/g | χ % | NE % |
|--------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-------------|---------|
| 0,0 | 161,3 | 119,3 | - | 104,8 | -108,3 | 50 | - |
| 0,3 | 165,9 | 132,6 | - | 104,9 | -107,2 | 50 | 69 |
| 0,5 | 165,8 | 132,9 | 150,8 | 104,8 | -107,4 | 50 | 70 |
| 0,7 | 164,7 | 133,0 | 161,3 | 101,9 | -106,2 | 49 | 71 |
| 1,0 | 165,4 | 133,1 | 167,1 | 101,2 | -104,7 | 48 | 71 |
| 1,4 | 165,2 | 132,6 | 177,3 | 102,6 | -106,1 | 49 | 69 |
| 2,7 | 163,9 | 133,6 | 196,5 | 99,1 | -102,3 | 47 | 74 |
| 8,9 | 163,5 | 132,4 | 211,5 | 95,5 | -98,2 | 46 | 68 |

Dabei ist zu beachten, dass Gleichung 2.2 eine praktische Vereinfachung darstellt und Effekte der Kristalloberflächen, deren Energiebeitrag zu einer Reduktion der Schmelzenthalpie führt, nicht einbezieht.

Die Daten aus dem zweiten Zyklus der thermischen Charakterisierung bestätigen für die nukleierten Polypropylensysteme eine signifikante Erhöhung der Kristallisationstemperatur im Vergleich zu reinem Polypropylen von 119 °C auf 134 °C (Tabelle 2.1). Im Gegensatz dazu steigt die Schmelztemperatur nur minimal von 161 °C auf 165 °C an. Die Umwandlungsenthalpien ΔH_m und ΔH_c zeigen mit steigender Konzentration bis 1,4 wt% TBPMN eine abnehmende Tendenz. Darüber hinaus belegt eine Berechnung des Kristallinitätsgrades, dass mit einem geringen TBPMN-Gehalt von 0,3 wt% die maximal realisierbare Kristallinität innerhalb der Probenreihe erreicht wird. Im Allgemeinen wird diese Entwicklung von Eigenschaften durch Sorbitol-Zugabe im homogenen Schmelzbereich als Sättigungscharakteristik bezeichnet. Mit einer Erhöhung der TBPMN-Konzentration bis an die Phasengrenze zwischen Bereich II und Bereich III sowie dem Übergang zu einer flüssig-flüssig Phasentrennung lässt sich eine sukzessive Abnahme der Umwandlungsenthalpien und des Kristallinitätsgrades nachweisen. Im Vergleich zum schematischen Phasendiagramm nach Bernland et al. [2009] (Abbildung 1.8) weisen die vorliegenden thermodynamischen Resultate auf eine niedrigere Phasengrenze bei $c \approx 3$ wt% hin. Bei Annäherung an diesen Grenzwert kristallisieren zunehmend große fibrilläre Sorbitol-Strukturen vor der eigentlich Polypropylenesterarrung. Dies führt zu einer Reduktion der spezifischen Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_m = 102,6$ J/g für

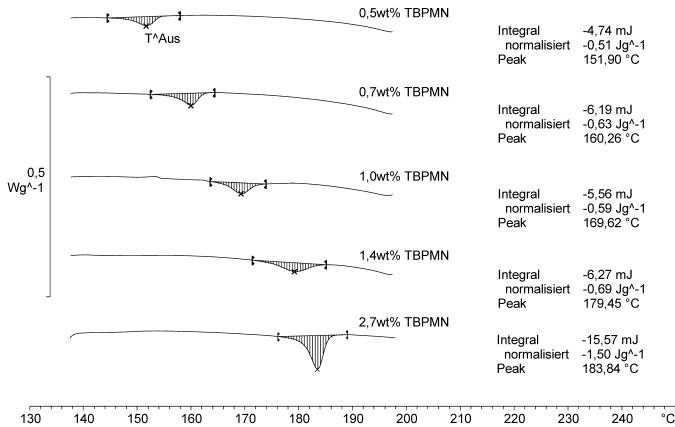


Abbildung 2.4: TBPMN-Kristallisation in einer Polypropylenmatrix mit zunehmender Nukleierungsmittelkonzentration; Peaktemperatur entspricht der Ausscheidungstemperatur T^{Aus} ; endotherm \uparrow

1,4 wt% TBPMN auf $\Delta H_m = 98,8 \text{ J/g}$ für 2,7 wt% TBPMN. Für eine TBPMN-Zugabe von 8,9 wt% tritt eine weitere Reduktion der Kristallinität und der Umwandlungsenthalpie durch wachsende Sorbitol-Domänen innerhalb des monotekti-schen Intervalls auf.

Bei Temperaturen oberhalb der eigentlichen Polymerkristallisation erfolgt die TBPMN-Kristallisation in ein Fibrillennetzwerk, welche sich im Kühlzyklus dynamischer DSC-Profilen durch einen exothermen Peak zeigt (Abbildung 2.4). In Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt verschiebt sich diese Ausscheidungstemperatur T^{Aus} gemäß der abnehmenden Löslichkeit (Abbildung 1.8) ausgehend von 150°C für 0,5 wt% TBPMN zu 183°C für 2,7 wt% TBPMN. Bei einem Gehalt von 0,3 wt% TBPMN kann die Ausscheidungsbildung nicht von dem iPP-Kristallisationspeak getrennt werden, während eine TBPMN-Konzentration von 8,9 wt% außerhalb des homogenen Phasengebietes liegt. Die aus thermodynamischen Messungen gewonnenen Ausscheidungstemperaturen sind äquivalent zu den in Kapitel 3.4 nachgewiesenen Umwandlungstemperaturen zur Ausbildung eines Gelzustandes.

Analysen nach dem Konzept der selbstinduzierten Keimbildung bei einer partiellen Schmelztemperatur von $T_m^{SN} = 165\text{ °C}$ ermöglichen eine maximale Nukleierungseffizienz mit 100 % für eine Kristallisationstemperatur von $T_{c2}^{max} = 138,67\text{ °C}$. Mit einer minimalen Effizienz von 0 % bei $T_c = 119,3\text{ °C}$ für iPP folgt nach Gleichung 2.1 die Einschätzung der Nukleierungseffizienz aller iPP/TBPMN-Systeme (Tabelle 2.1). Bei einer geringen Sorbitol-Konzentration von 0,3 wt% wird innerhalb der untersuchten Messreihe bereits eine nahezu maximale Nukleierungseffizienz von 69% erzielt. Diese nimmt mit steigendem Additivgehalt im Phasengebiet der homogenen Schmelze bis zu einem Maximalwert von 74 % bei 2,7 wt% monoton zu. Als Konsequenz der Phasentrennung führen wachsende Sorbitol-Domänen bei einem TBPMN-Gehalt von 8,9 wt% zu einer Störung im Kristallisationsverlauf, wodurch eine Abnahme der Nukleierungseffizienz auf 68 % eintritt. Die gegenläufige Tendenz von Nukleierungseffizienz und Kristallinitätsgrad ist darauf zurückzuführen, dass mit steigendem Sorbitol-Gehalt die heterogene Keimdichte im Bereich der flüssig-fest Ausscheidungs-dynamik zunimmt. Dies führt zu einem Anstieg der Kristallisationstemperatur und zu einer progressiven Nukleierungseffizienz. Eine Bestimmung der Kristallinität erfolgt im Gegensatz dazu anhand der Schmelz-enthalpie beziehungsweise der Schmelzenthalpie und weist auf Grund abnehmender Kristallitgrößen durch hohe Keimdichten einen degressiven Verlauf mit zunehmendem TBPMN-Gehalt auf.

2.4.2 Thermische Stabilität von TBPMN

Ziel der Optimierung organischer Nukleierungsmittel auf Sorbitol-Basis sind eine erhöhte thermische Stabilität im Verarbeitungsprozess und eine Steigerung der Nukleierungseffizienz. Mit TBPMN, dem aktuellsten Produkt der Sorbitol-Derivate, wird eine Steigerung der Schmelztemperatur auf 239 °C angegeben. Insbesondere vor dem Hintergrund großtechnischer Prozessbedingungen ist die Identifikation sinnvoller Compoundingtemperaturen und der Degradationseigenschaften des Reinstoffes TBPMN mittels thermischer Analysen von gesteigertem Interesse.

Dynamische DSC-Messungen im Temperaturbereich von 25 °C bis 260 °C bei einer Heizrate von 10 °C/K unter Stickstoffatmosphäre zeigen bei mehrfachen Aufheiz- und Abkühlzyklen einen stufenweisen Abbau des Nukleierungsmittels (Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6).

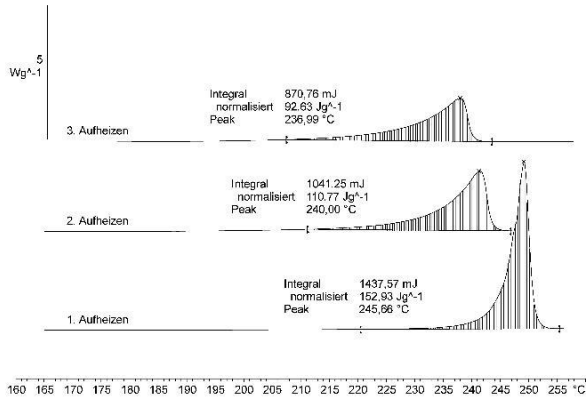


Abbildung 2.5: Heizphasen des dynamischen DSC-Profiles von reinem TBPMN mit drei Zyklen; endotherm ↑

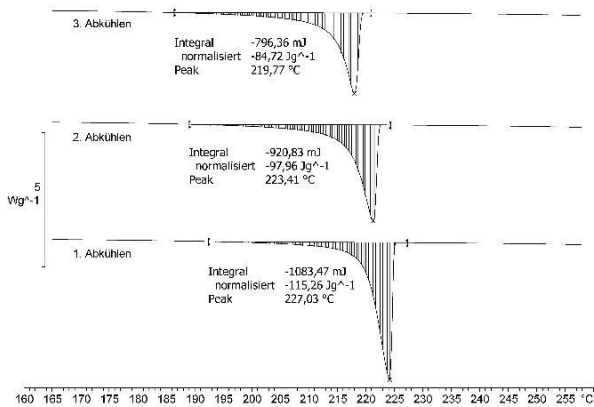


Abbildung 2.6: Abkühlphasen des dynamischen DSC-Profiles von reinem TBPMN mit drei Zyklen; endotherm ↑

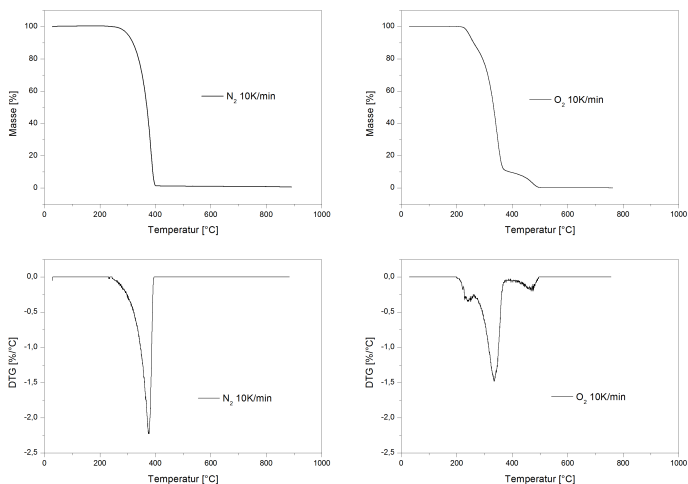


Abbildung 2.7: TBPMN-Degradation unter Stickstoff- (links) und Sauerstoffatmosphäre (rechts); Verlauf des Masseverlustes (oben) und der ersten Ableitung (unten) als Funktion der Temperatur

Die Peaktemperatur in der ersten Heizphase stimmt im Rahmen der Messbedingungen mit Literaturangaben für TBPMN überein [NICNAS, 2009]. Dennoch zeigt ein Vergleich zwischen der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie ($\Delta H_m \approx 153 \text{ Jg}^{-1}$ und $\Delta H_c \approx -115 \text{ Jg}^{-1}$) im ersten Zyklus eine deutliche Diskrepanz, so dass eine Degradation des TBPMN nach dem ersten Aufheizen offensichtlich scheint. Weiterführende Messungen im zweiten und dritten Zyklus belegen jeweils eine sukzessive Abnahme in der Umwandlungsenthalpien vom vorherigen zum nachfolgenden Zyklus beziehungsweise zwischen Schmelzen und anschließendem Kristallisieren. Da mittels DSC-Messungen keine eindeutige Differenzierung zwischen einer Degradation des TBPMN oder einer amorphen Umwandlung möglich ist, schließen sich thermogravimetrische Analysen (TG) unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre bei einer vergleichbaren Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C/K}$ an.

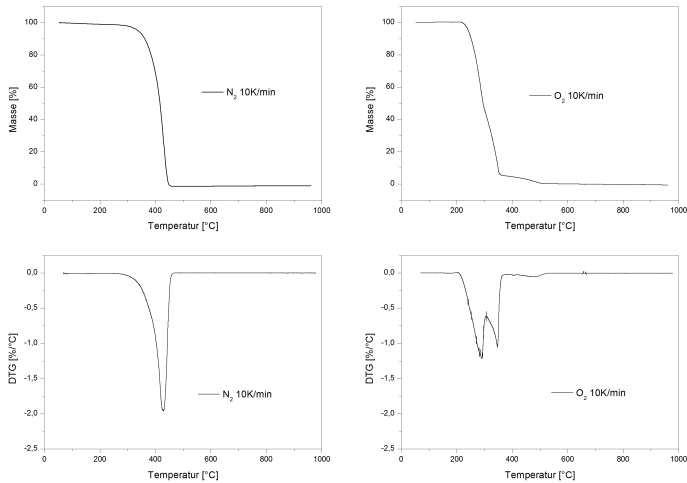


Abbildung 2.8: Degradation unter Stickstoff- (links) und Sauerstoffatmosphäre (rechts) des iPP/TBPMN-Systems mit 0,7 wt% TBPMN; Verlauf des Masseverlustes (oben) und der ersten Ableitung (unten) als Funktion der Temperatur

Die Messungen wurden mit einer Perkin Elmer TGA 6 am *Department of Plastics and Elastomer Technology* der *Tampere University of Technology* durchgeführt. Gemäß der etablierten Methoden zur Analyse thermogravimetrischer Daten erfolgt diese anhand der ersten Ableitung, dem DTG-Verlauf (Abbildung 2.7). Tabelle 2.2 gibt einen Überblick zu den charakteristischen Temperaturen der Degradationsmessungen. Im Fall der Messung unter Stickstoffatmosphäre wird ein einstufiger Abbauprozess nachgewiesen. Der Startwert ist auf eine Abweichung von 2 % zum Plateauwert bezogen und verläuft mit $T = 253\text{ °C}$ äquivalent zum endothermen Maximum der ersten DSC-Aufheizphase mit $T = 246\text{ °C}$ (Abbildung 2.5). Bei Vorhandensein einer Sauerstoffatmosphäre treten ein dreistufiger Degradationsprozess sowie eine Verschiebung des Abbaubeginns zu geringeren Temperaturen auf. Die rein thermischen Abbauprozesse werden um oxidative Mechanismen ergänzt, so dass eine Reduktion der Starttemperatur eintritt. Unter Berücksichtigung der Peaktem-

Tabelle 2.2: Bestimmung der Degradationsstufen aus dem DTG-Verlauf

| Proben-system | Gas | Abbaubeginn °C | 1. Stufe °C | 2. Stufe °C | 3. Stufe °C |
|----------------------|-------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| reines TBPMN | N_2 | 252,9 | 384,1 | - | - |
| reines TBPMN | O_2 | 202,8 | 245,7 | 335,7 | 465,9 |
| 0,7 wt% TBPMN in iPP | N_2 | 301,3 | 428,2 | - | - |
| 0,7 wt% TBPMN in iPP | O_2 | 212,6 | 289,2 | 349,6 | 480,2 |

peraturen im DTG-Verlauf zeigt sich, dass bei einem Wechsel der Atmosphäre die Temperaturverschiebung der Hauptabbaustufe der Verschiebung des Degradationsbeginns entspricht. In Abbildung 2.8 ist der Degradationsverlauf des iPP/TBPMN-Systems mit 0,7 wt% für eine Heizraten von 10 K min^{-1} dargestellt. Die prinzipielle Charakteristik des thermischen und oxidativen Abbaus bleibt erhalten, jedoch verschieben sich die Start- und Peaktemperaturen zu höheren Werten. Im Vergleich mit den Degradationsmessungen zu reinem TBPMN ist von einer Stabilisierung des Nukleierungsmittels durch die Polymermatrix auszugehen.

2.4.3 Abbauprodukte der thermischen Zersetzung von TBPMN

Thermogravimetrische Analysen zur Temperaturstabilität von reinem TBPMN bestätigen einen Degradationsbeginn unter Inertgasatmosphäre ab $T \approx 253 \text{ °C}$ (Abbildung 2.7). Um eine definierte Aussage über die Zersetzungsprodukte treffen zu können, wurde in einem weiteren Experiment der Gasstrom mittels FTIR-Spektroskopie ausgewertet. Hierbei erfolgte ein Vergleich der TBPMN-Zersetzungsprodukte mit Gasphasenspektren relevanter, organischer Moleküle. Quelle der Vergleichsspektren ist die Datenbank des *National Institute of Standards and Technology*, während die Analysen vom *Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrum Geesthacht* durchgeführt wurden.

Die Probe wurde mit einer TG-FTIR-Kopplung, bestehend aus einer TG209 (NETZSCH Gerätebau GmbH) und einem EQUINOX55 (Bruker Optics), im Temperaturbereich von 40 °C bis 900 °C vermessen. Zur Optimierung der Ergebnisse wurde die Heizrate auf 5 K/s reduziert und ein Argonstrom von 20 ml/min verwendet. Die für die Verbindung der beiden Geräte beheizte Transfertube hatte zu jeder Zeit eine Temperatur von 200 °C .

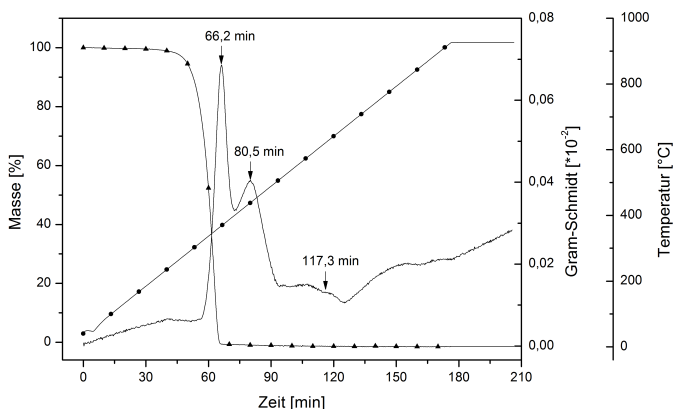


Abbildung 2.9: TBPMN-Degradation unter Argonatmosphäre und Position der extrahierten, zweidimensionalen Spektren; ▲ Verlauf des Masseverlustes, — Gram-Schmidt-Kurve, ● Temperaturverlauf

Aus dem Thermogramm (Abbildung 2.9) wird deutlich, dass sich die Probe vollständig zersetzt. Der Verlauf des Masseverlustes stimmt mit den Resultaten unter Stickstoffatmosphäre überein, jedoch sind Start- und Endwert der Abbaureaktion für die Messung unter Argonatmosphäre auf Grund der geringeren Heizrate zu niedrigeren Temperaturwerten verschoben. Eine zeitliche Änderung des Interferogramms (Gram-Schmidt-Kurve) zeigt während der Messung mehrere Maxima bei 66,2 min und 80,5 min. Diese Gram-Schmidt-Peaks können verallgemeinert mit einem Maximum in der jeweiligen Konzentration der Zersetzungsprodukte assoziiert werden. Auf Grund der Entwicklung im Gram-Schmidt-Signal lassen sich verschiedene Zersetzungsprodukte erwarten, die durch unterschiedliche Siedetemperaturen sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse langsamer durch die Transfer-tube transportiert werden. Für eine Detailauswertung können aus dem dreidimensionalen IR-Spektrum zweidimensionale IR-Spektren bei den angegebenen Punkten extrahiert werden. Ein Vergleich der Spektren nach 66,2 min, 80,5 min und 117,3 min zeigt, dass es sich hierbei um die gleichen Komponenten handelt und nur

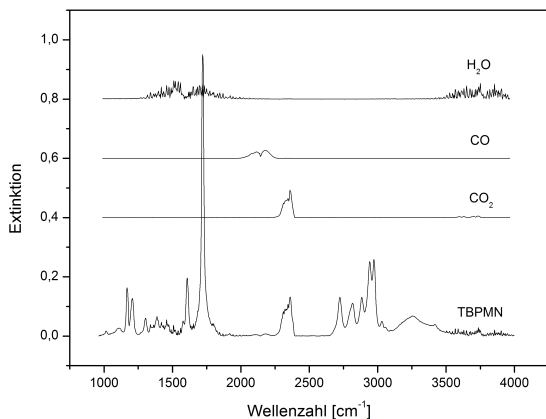


Abbildung 2.10: Vergleich der Zersetzungsprodukte von TBPMN mit einzelnen Gasphasenspektren zum Nachweis von Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Wasser

die Intensität beziehungsweise ihre Konzentration in der Gasküvette variiert (siehe Spektrenvergleich im Anhang). Aus diesem Grund wird im Folgenden nur das IR-Spektrum bei 66,2 min diskutiert.

In Abbildung 2.10 ist der Vergleich zwischen dem TBPMN-Spektrum und den Gasphasenspektren von Kohlenstoffdioxid CO_2 , Kohlenstoffmonoxid CO und Wasser H_2O dargestellt. Hierbei können deutlich CO_2 und Wasser als Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Die charakteristische Bande von CO ist nur gering ausgebildet, so dass von einer niedrigen CO -Konzentration beziehungsweise von einer vollständigen Reaktion zu CO_2 auszugehen ist. Bei dem Signal im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} handelt es sich um ein Artefakt, so dass dieses bei der Interpretation der Spektren nicht berücksichtigt wird. Auf Grund der Banden im Bereich 2800 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1} und der ausgeprägten Bande bei 1720 cm^{-1} wird das extrahierte Spektrum mit Gasphasenspektren von Aldehyden verglichen (Abbildung 2.11).

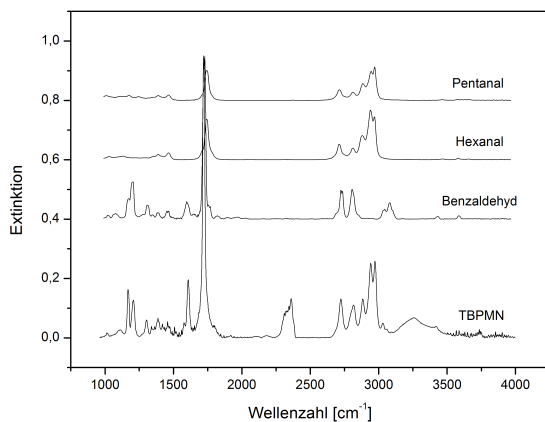


Abbildung 2.11: Vergleich der Zersetzungsprodukte von TBPMN mit einzelnen Gasphasenspektren zum Nachweis von Aldehyden

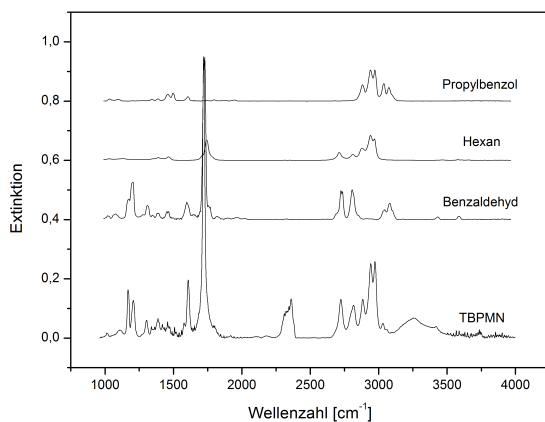


Abbildung 2.12: Vergleich der Zersetzungsprodukte von TBPMN mit einzelnen Gasphasenspektren zum Nachweis von 4-N-Propylbenzaldehyd und Alkanen

Die deutlichsten Übereinstimmungen treten mit Benzaldehyd, Hexanal und Pentanal auf. Aldehyde mit längeren und auch kürzeren CH-Ketten weichen vom extrahierten Spektrum stärker ab und kommen daher nicht in Frage. Weiterhin ist 4-N-Propylbenzaldehyd als Zersetzungsprodukt relevant. Jedoch konnte kein Gasphasenspektrum gefunden werden, so dass für eine Identifikation die Spektren von Propylbenzol und Benzaldehyd dienen (Abbildung 2.12). Da eine Superposition beider Einzelspektren die gleichen charakteristischen Banden des 4-N-Propylbenzaldehyd aufweist, kann dieses als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Eine Auswertung bezüglich der Existenz von Alkanen im Zersetzungsgas zeigt lediglich eine Übereinstimmung mit Hexan. Wie auch bei den Aldehyden weichen Alkane mit kürzerer und längerer CH-Kette stärker ab. Die Gruppen der Alkene und Alkine entfallen bei diesen Betrachtungen, da sie im Bereich von 3000 cm^{-1} und größeren Wellenzahlen wesentlich mehr und intensivere Banden aufweisen. Auch Alkohole und Carbonsäuren entfallen, da sie in der Gasphase intensive Banden oberhalb von 3300 cm^{-1} besitzen.

2.4.4 Lösungsverhalten von TBPMN mit Polypropylen

Anhand dynamischer DSC-Messungen im Temperaturbereich von 25 °C bis 220 °C wurde das Lösungsverhalten von Polypropylen mit TBPMN in zwei aufeinander folgenden Aufheiz/-Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 10 K/min direkt untersucht. Nicht-nukleiertes iPP und reines TBPMN wurden dabei in unterschiedlichen Massenverhältnissen zusammen in einen DSC-Tiegel eingewogen. Anschließend erfolgte ein Vergleich der gewonnenen DSC-Daten des Lösungsexperimentes mit den DSC-Ergebnissen der Extrusionsproben (Definition siehe Kapitel 1.5). Die grundlegende Entwicklung zeigt, dass sich mit steigendem TBPMN-Gehalt die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie für den ersten und den zweiten Heizzyklus reduziert (Tabelle 2.3).

Eine Detailbetrachtung des Lösungsverhaltens weist im ersten Aufheizen eine Zunahme der Schmelztemperatur gegenüber reinem iPP mit $T_m^1 \approx 163\text{ °C}$ und extrudierten iPP/TBPMN-Systemen mit $T_m^1 \approx 165\text{ °C}$ auf. Die Berechnungen ergeben gemittelt eine Differenz von $\Delta T \approx 2\text{ °C}$ zwischen Lösungs- und Extrusionsproben. Auf Grund des unreaktierten Zustandes von niedrig- (iPP) und hochschmelzenden Bestandteilen (TBPMN) in einem DSC-Tiegel führt das erste Aufheizen zu einem

Tabelle 2.3: Thermodynamische Kennwerte des TBPMN-iPP-Lösungsverhaltens

| Probe wt% | T_m^1 °C | T_m^2 °C | ΔH_m^1 J/g | ΔH_m^2 J/g |
|--------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| 0,0 | 162,5 | 161,3 | 102,7 | 104,8 |
| 1,7 | 167,1 | 164,7 | 94,5 | 102,0 |
| 9,4 | 167,8 | 164,8 | 87,5 | 94,7 |
| 40,5 | 166,9 | 164,3 | 50,5 | 58,6 |
| 100,0 | 245,7 | 240,0 | 152,9 | 110,8 |

Schmelzen des Polypropylen sowie zu einem Lösen des TBPMN in der Polymer-schmelze. Entsprechend der Phasenzusammensetzung ergibt sich für die Lösungen eine höhere Schmelztemperatur als für das reine iPP. Im Rahmen der Lösungsreaktion befinden sich die Probensysteme nicht in einem Gleichgewichtszustand, so dass die Schmelztemperatur der inhomogenen Lösung durch den ungelösten TBPMN-Anteil zu höheren Temperaturen verschoben wird ($\Delta T_m^1 > \Delta T_m^2$). Ein Enthalpievergleich von extrudierten Systemen ähnlicher TBPMN-Konzentrationen bestätigt die unvollständige Sorbitol-Reaktion. So weist die Lösungsprobe mit 1,7 wt% TBPMN im ersten Heizzyklus eine geringere Schmelzenthalpie ΔH_m^1 als die Extrusionsprobe mit 1,4 wt% TBPMN im zweiten Heizzyklus ΔH_m^2 auf. Nach Beendigung des ersten Temperaturzyklus belegen äquivalente Enthalpiewerte ΔH_m^2 für TBPMN-Anteile von 1,7 wt% und 1,4 wt% aus dem zweiten Heizzyklus, dass eine vollständige Lösung des Sorbitols im Polypropylen eingetreten ist.

Im Fall höherer Nukleierungsmittelanteile mit 9,4 wt% TBPMN und 40,5 wt% TBPMN zeichnet sich das Lösungsverhalten durch eine vergleichbare Charakteristik aus. Hier liegen die Extrusionsprobe mit 8,9 wt% und die Lösungsprobe mit 9,4 wt% im gleichen Konzentrationsbereich, während für 40,5 wt% kein Vergleichssystem präpariert wurde. Diese drei Zusammensetzungen entsprechen dem Gebiet der flüssig-flüssig Phasentrennung, da sich bis $c \approx 3$ wt% TBPMN eine Sättigung der Lösung einstellt. Weitere Anteile der TBPMN-Einwaage oberhalb dieses Grenzwertes werden nicht Bestandteil der Polypropylenreaktion und aggregieren zu größeren Clustern (siehe Abbildung 1.7). Diese Bereiche können als "nicht-reaktive Verunreinigung" betrachtet werden und bewirken eine indirekten Reduktion der spezifischen Schmelzenthalpie. Im Gegensatz dazu führen nur Konzentrationen bis zur Grenze des flüssig-fest Phasengebietes zu einer Erhöhung der Schmelztempera-

tur für Lösungs- und Extrusionsproben. Darüber hinausgehende TBPMN-Anteile können für ausreichend hohe Konzentrationen einen zweiten endo-/exothermen TBPMN-Peak bei höheren Temperaturen hervorrufen. Im untersuchten Temperaturbereich bis 220 °C konnte dieses Verhalten für die Lösungsversuche jedoch nicht nachgewiesen werden (siehe hierzu 2.4.2 Thermische Stabilität von TBPMN).

2.5 Zusammenfassung der thermischen Analyse

Thermodynamische Untersuchungen bestätigen für nukleierte Polypropylensysteme eine Zunahme der Schmelz- und Kristallisationstemperatur. In Übereinstimmung mit den Analysen von Bernland et al. [2009] zu optischen und mechanischen Eigenschaften kann die asymptotische Annäherung an ein Optimum auch für thermodynamische Größen nachgewiesen sowie für hohe TBPMN Konzentrationen um den Übergang in das Entmischungsintervall erweitert werden. Ein Eigenschaftsoptimum wird schon bei einem TBPMN-Gehalt von 0,3 wt% erreicht und Kristallinität und Nukleierungseffizienz erfahren mit zunehmender Nukleierungsmittelkonzentration lediglich eine minimale Steigerung. Die Kristallinitätsberechnung auf Basis von FTIR-Spektrogrammen ist bei einer Modifizierung mit Sorbitol-Derivaten nicht möglich, da durch ähnliche Gitterparameter eine Überlagerung charakteristischer Schwingungsbanden erfolgt. Oberhalb eines Grenzwertes von $c \approx 3,0$ wt% erfolgt ein Übergang in den Phasenraum koagulierter TBPMN-Ausscheidungen und die thermodynamischen Größen nehmen ab. Die konzentrationsabhängige TBPMN-Ausscheidungstemperatur in dynamischen DSC-Experimenten gemessen werden.

DSC-Messungen des reinen TBPMN bis 260 °C belegen einen sukzessiven Abbau der thermodynamischen Kennwerte im Verlauf von drei Heizzyklen. Diese Charakteristik steht in Widerspruch zu einer Schmelzpunktangabe von 245 °C, so dass sich thermogravimetrische Messungen anschließen. Im Resultat werden ein Degradationsbeginn zwischen 200 °C und 260 °C in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre bestätigt und die Zersetzungsprodukte identifiziert.

Spezielle Messungen in dynamischen DSC-Profilen mit getrennten Einwaagen von iPP und TBPMN generieren Daten zum Lösungsverhalten. Die Zusammensetzungen aus unterschiedlichen Phasenbereichen zeigen die Bildung einer inhomogenen Lösung während der ersten Aufheizphase. Im Anschluss an den ersten Temperaturzyklus liegt eine homogene Lösung vor, so dass im Rahmen äquivalenter Zusammensetzungen die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien aus den Lösungsversuchen mit denen der Extrusionsproben übereinstimmen.

3 Linear-viskoelastische Rheologie

3.1 Einleitung

Die Ausführungen zum Phasenverhalten von iPP und TBPMN aus Kapitel 1.4 zeigen, dass Additivanteile unterhalb der Grenzkonzentration von 3 wt% zur Bildung eines Gelnetzwerkes [Thierry et al., 2006] führen. Es handelt sich um ein komplexes Material, welches viskose und elastische Eigenschaften vereint, so dass eine mechanische Spannung eine zeitabhängige Deformation (Viskoelastizität) bewirkt [Macosco, 1994]. Im Rahmen der Analysen zur Nukleierungseffizienz von frühen Sorbitol-Derivaten wurden eine Vielzahl von Polymersystemen untersucht. Takenaka et al. [2004] und Kobayashi et al. [2005] analysierten bei unterschiedlichen Molekulargewichten der Polystyrolmatrix (PS) die Frequenzabhängigkeit von Verlust- und Speichermodul für PS/PDTS-Systeme. Fahrländer et al. [2000] beschrieben die Gelbildung von DBS im amorphen Polypropylenoxide (PPO). Für iPP/DBS bestätigten Perilla et al. [2010] im Rahmen ihrer Messungen zu verschiedenen Nanoverbundstrukturen für entsprechende Systeme die Charakteristiken eines physikalischen Gels. Ähnlich zu rheologischen Messungen der frühen Sorbitol-Derivate [Shepard et al., 1997] und in Übereinstimmung mit dem Phasenverhalten (Kapitel 1.4) ist die Ausscheidungsstemperatur T^{Aus} konzentrationsabhängig und durch einen Viskositätsanstieg oberhalb der Kristallisationstemperatur von iPP zu dokumentieren. Die iPP/DBS-Systeme zeigen für Temperaturen $T > T^{Aus}$ linear-viskoelastisches Verhalten mit $G' \propto \omega^2$ und mit abnehmender Temperatur eine zunehmende Elastizität bei geringerer Frequenzabhängigkeit. Mit ihrer Charakterisierung von iPP/PDTS-Systemen können Uematsu et al. [2007] für komplexe Sorbitol-Moleküle eine Netzwerkbildung mit linear-viskoelastischen Messungen bestätigen. Für Temperaturen unterhalb der Ausscheidungstemperatur finden die Autoren eine Übereinstimmung mit der Winter-Chambon Beziehung [Winter and Chambon, 1986] und zeigen die Frequenzunabhängigkeit des Verlustfaktors.

3.2 Grundlagen der linear-viskoelastischen Charakterisierung

3.2.1 Lineare Viskoelastizität

Polymere sind viskoelastische Materialien und zeigen ein zeitabhängiges Verhalten bezüglich einer äußeren Deformation. Für geringe Deformationen $\gamma \leq \gamma_c \cong 0,5$ weisen Deformation γ und Spannung τ für den Relaxationsmodul $G(t)$ einen linearen Zusammenhang auf [Macosco, 1994]:

$$d\tau = G(t)d\gamma. \quad (3.1)$$

Aus physikalischer Sichtweise bedeutet dies, dass eine Änderung des molekularen Gleichgewichtszustandes vernachlässigbar gering ist und unter dieser Voraussetzung intrinsische Materialeigenschaften untersucht werden können. Da ein viskoelastisches Material sowohl Energie speichert als auch eine Form der Energiedissipation besitzt, besteht ein fundamentales Modell zur Beschreibung linear-viskoelastischen Verhaltens aus der seriellen Kombination eines Feder- und Dämpfungselementes. Sofern der Relaxationsmodul G eine reine Zeitabhängigkeit aufweist, kann nach dem Boltzmann Superpositionsprinzip (Gleichung 3.2) die resultierende Spannung im linear-viskoelastischen Bereich durch die Summation der Spannungsrelaxation kleiner Einzeldeformationen $\delta\gamma_i$, die zu vergangenen Zeiten t_i stattfanden, formuliert werden:

$$\tau(t) = \sum_i G(t - t_i)\delta\gamma_i(t_i). \quad (3.2)$$

Die resultierende Spannung jedes Teilschrittes ist unabhängig von den vorangegangenen Schritten und das System relaxiert für alle Deformationen. Für eine kontinuierliche Deformationsvorgeschichte und mit der Scherratenbeziehung $\delta\gamma_i = \dot{\gamma}_i \delta t_i$ kann folgende Gleichung formuliert werden:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t - t')\dot{\gamma}(t')dt'. \quad (3.3)$$

Unter Berücksichtigung des exponentiell abfallenden Relaxationsmoduls $G(t)$ folgt durch Substitution das Maxwell-Modell mit dem Schermodul G_0 und der Relaxationszeit λ :

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G_0 e^{-(t-t')/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (3.4)$$

Als Erweiterung zur allgemeinen Beschreibung um eine Serie von Relaxationszeiten λ_i und partiellen Schubmoduln g_i folgt das Allgemeine Maxwell-Modell:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^N g_i e^{-(t-t')/\lambda_i} \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (3.5)$$

Oszillatorische Scherversuche sind eine typische Methode zur Bestimmung des Relaxationszeitspektrums. Hierbei wird das Fluid zwischen zwei Platten einer sinusförmigen Deformation bei konstanter Winkelfrequenz ω unterworfen, so dass die viskoelastische Materialantwort in direktem Bezug zur Messzeit ($1/\omega$) steht:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (3.6)$$

Für einen Hookeschen Festkörper verläuft die oszillatorische Spannung in Phase mit der Deformation, während für ein Newtonsches Fluid eine Phasendifferenz δ von $\pi/2$ auftritt. Allgemein haben Deformation und Spannung für ein viskoelastisches Material die gleiche Kreisfrequenz, aber es tritt eine Phasenabweichung von $0 \leq \delta \leq \pi/2$ auf. Weiterhin kann die Spannung in zwei orthogonale Funktionen, in und außerhalb der Phase, mit der gleichen Kreisfrequenz getrennt werden:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]. \quad (3.7)$$

Der Speichermodul G' entspricht dem elastischen Anteil der Materialdeformation und verläuft in Phase ($\delta = 0$), während der Verlustmodul G'' die viskose Materialantwort mit $\delta = \pi/2$ beschreibt. Unter Annahme eines diskreten Relaxationszeitspektrums können beide Moduln auf Grundlage des allgemeinen Maxwell-Modells wie folgt formuliert werden:

$$G'(\omega) = \sum_i g_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2}. \quad (3.8)$$

$$G''(\omega) = \sum_i g_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2}. \quad (3.9)$$

Verlust- und Speichermodul sind über $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ mit dem komplexen Modul $G^*(\omega)$ verknüpft und ihr Verhältniswert liefert den Tangens zum Phasenwinkel $\tan(\delta) = G''/G'$.

Nach Ferry [1980] ermöglicht das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (time-temperature superposition principle, TTS) die frequenz- und temperaturabhängige Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens. Für ein thermorheologisch einfaches Materialsystem besitzen alle Relaxationsprozesse die gleiche Temperaturabhängigkeit, die durch das Produkt aus temperaturunabhängigen Faktoren und der Monomerrelaxationszeit bestimmt wird. Der Relaxationsmodul zu einer bestimmten Temperatur T kann durch Superposition von Daten bei einer Referenztemperatur T_0 unter Anwendung multiplikativer Verschiebungsfaktoren a_T und b_T berechnet werden:

$$G(t, T) = b_T G\left(\frac{t}{a_T}, T_0\right). \quad (3.10)$$

Somit werden die gleichen Werte einer viskoelastischen Materialfunktion, beispielsweise des Relaxationsmoduls, entweder durch Variation der Messzeit beziehungsweise der Frequenz oder durch Änderung des physikalischen Materialzustandes, zum Beispiel der Temperatur, erzielt. Hierbei beschreibt der horizontale Verschiebungsfaktor a_T die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten. Für Temperaturen deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur $T > T_g + 100$ °C ist der Arrhenius-Ansatz mit der Aktivierungsenergie E_A und der universellen Gaskonstante R gültig:

$$a_T = \exp\left[\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (3.11)$$

Eine zuverlässigere Berechnung des Verschiebungsfaktors a_T im Temperaturbereich $T < T_g + 100$ °C ermöglicht die Williams-Landel-Ferry (WLF) Gleichung mit den spezifischen Materialkonstanten C_1^0 und C_2^0 :

$$\log(a_T) = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)}. \quad (3.12)$$

Für eine vollständige Anpassung experimenteller Daten an das TTS-Prinzip muss durch den vertikalen Verschiebungsfaktor b_T die Temperaturabhängigkeit der Entropieelastizität berücksichtigt werden:

$$b_T = \frac{\rho T^A}{\rho_0 T_0^A}, \quad (3.13)$$

wobei ρ die Dichte und T^A die absolute Temperatur sind. Unter Anwendung der TTS-Prinzips ist es möglich, den notwendigen Messbereich zur vollständigen Beschreibung einer Polymerschmelze durch die komplementäre Beziehung von Temperatur und Zeit zu erweitern.

3.2.2 Die physikalische Gelierung

Bei der Gelierung erfolgt der Übergang von viskosem zu elastischem Charakter durch Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Mittels physikalischer Wechselwirkungen (physikalische Gelierung) oder durch chemische Verknüpfungen (chemische Gelierung) wird diese Strukturbildung hervorgerufen. Aktuelle Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Kristallisationsmorphologie beschreiben frühe Stadien des Erstarrungsprozesses durch den Zustand eines physikalischen Gels [Pogodina and Winter, 1998; Pogodina et al., 2001]. Im Rahmen der vorliegenden (Kapitel 1.4) und älterer Arbeiten wird gezeigt, dass das Lösungsverhalten von Polymeren mit Sorbitol-Derivaten, insbesondere von iPP mit TBPMN, durch eine physikalische Gelierung definierbar ist. Schwache physikalische Gele besitzen ein reversibles Netzwerk und zeigen nur für definierte Zeitskalen Feststoffcharakter. Anhand von linear-viskoelastischen Untersuchungen zu Polydimethylsiloxan führen Winter and Chambon [1986] erstmals ein Konzept zur Gelcharakterisierung ein, dessen Vorteil es ist, dass die gelbildende Vernetzungsreaktion für eine genaue Messung nicht unterbrochen werden muss. Das Relaxationsverhalten von Polymeren beim flüssig-fest Phasenübergang ist hierbei durch einen selbstähnlichen Relaxationsmodul bei langen Zeiten $\lambda_0 < t < \infty$ bestimmt [Schwittay et al., 1995]:

$$G(t) = St^{-n}. \quad (3.14)$$

λ_0 ist die charakteristische Zeit für den Wechsel in einen anderen Relaxationsbereich, beispielsweise den Glasübergang, und S ist die Gelsteifigkeit. Für das Chambon-Winter-Spektrum mit dem Relaxationsexponenten n steigen Speicher- und Verlustmodul gleichermaßen mit der Frequenz an, so dass der Tangens des Verlustwinkels von dieser unabhängig ist:

$$\tan(\delta) = \tan \frac{n\pi}{2} = \text{const.} \quad (3.15)$$

Die Frequenzunabhängigkeit des Verlustwinkel ist eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Gelpunktes, da oszillatorische Versuche auf Grund der geringen Deformationen (Schwingungsamplituden) eine Netzwerkbildung nicht beeinflussen und während des flüssig-fest Übergangs durchgeführt werden können.

3.2.3 Der van Gorp-Palmen-Plot

Eine Möglichkeit zur Verifikation des TTS-Prinzips stellt die Auftragung des Verlustwinkels δ beziehungsweise des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ als Funktion von $|G^*|$ im van Gorp-Palmen-Plot dar [Gurp, 1998]. Diese Darstellung basiert auf dem Cole-Cole-Plot und gewährleistet, auf Grund der hohen Sensitivität zu Molekulargewichtsverteilung und Langkettenverzweigungen, eine Verbindung von Relaxationsprozessen mit der entsprechenden Makromolekülstruktur. Eine lineare Auftragung des Verlustwinkels $\delta(|G^*|, T)$ ist unabhängig von Verschiebungsfaktoren und damit für thermorheologisch einfache Systeme unabhängig von der Temperaturabhängigkeit von Relaxationsprozessen, so dass für diese Systeme alle Kurven für verschiedene Temperaturen eine Masterkurve ergeben [Trinkle and Friedrich, 2001; Trinkle et al., 2002]. Mit einem thermorheologisch komplexen Verhalten tritt eine temperaturabhängige Trennung auf. Allgemein fällt der Phasenwinkel von 90° ausgehend mit steigendem Modul ab, durchläuft anschließend ein Minimum und steigt danach wieder an. Für teilkristalline Polymere kann, bedingt durch die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen, nur der Bereich zwischen der Nullviskosität ($\delta = 90^\circ$) und dem Plateaumodul G_N^0 gemessen werden:

$$G_N^0 = G'(\omega|_{\tan(\delta)=\min}). \quad (3.16)$$

$$G_N^0 = \lim_{\delta \rightarrow 0} |G^*(\delta)|. \quad (3.17)$$

Mit $\delta \rightarrow 0$ bzw. $\tan(\delta) \rightarrow 0$ dominiert der Speichermodul gegenüber dem Verlustmodul, so dass der Relaxationsmodul im Minimum dem Plateaumodul entspricht.

3.3 Experimentelle Verfahrensweise

Im Rahmen der rheologischen Untersuchungen wurde das schubspannungsgesteuerte Rheometer MCR301 (Anton Paar, Deutschland) mit einem CTD450 Ofen verwendet. Alle Messungen zur linear-viskoelastischen Charakterisierung als auch zur scherinduzierten Kristallisation wurden zum Ausschluss von oxidativer Degradation unter Stickstoffatmosphäre mit einem 4° Kegel-Platte-Messsystem (25 mm im Durchmesser) durchgeführt. Auf Grund der Kegelgeometrie beträgt die resultierende Spaltbreite 251 μm . Zur Gewährleistung einer Vergleichbarkeit der rheologischen Ergebnisse wurden die Proben vor Initiierung des Messprotokolls im Rheometer für 10 min bei 220 °C äquilibriert und anschließend auf die entsprechende Messtemperatur mit 20 K min^{-1} abgekühlt.

Untersuchungen zur linearen Viskoelastizität wurden im Frequenzbereich von 0,01 rad s^{-1} bis 100 rad s^{-1} bei einer konstanten Deformation von 1,0 % durchgeführt. Eine temperatur- und zeitabhängige Charakterisierung der TBPMN-Ausscheidungs-dynamik erfolgte im linear-viskoelastischen Bereich unter konstanter, oszillatorischer Deformation mit einer Frequenz von 1 rad s^{-1} und einer Deformation von 1,0 % als Funktion der Temperatur mit $|\Delta T| = 1 \text{ K min}^{-1}$ beziehungsweise als Funktion der Zeit. Die reversible Charakteristik der TBPMN-Ausscheidung wurde äquivalent zur Temperaturabhängigkeit in einer Kombination aus Abkühl- und Aufheizprotokoll mit $|\Delta T| = 1 \text{ K min}^{-1}$ durchgeführt.

Die Zeitabhängigkeit des Gelaufbaus wurde für TBPMN-Konzentrationen mit 0,3 wt%, 0,7 wt% und 1,4 wt% bei verschiedenen Temperaturen (170 °C, 160 °C, 150 °C) untersucht. Um die Strukturentwicklung nicht durch scherinduzierte Prozesse zu beeinflussen, erfolgte eine Dokumentation im linear-viskoelastischen Deformationsbereich mit einer konstanten Frequenz von 0,1 rad s^{-1} und einer konstanten Deformation von 1,0 %. In Abgrenzung zur Deformation mit konstanter Schergeschwindigkeit (siehe Kapitel 4) wurde dieses Profil als Quasi-Ruhebedingung definiert. Weitere linear-viskoelastische Analysen zur Reversibilität im Phasenübergang (Sol \leftrightarrow Gel) erfolgten durch zwei getrennte Temperaturprotokolle (Abbildung 3.1). Für TH1 (Temperaturhysterese 1) begann die Messung im Anschluss an eine Abkühlung von der Äquilibrierungstemperatur auf die Messtemperatur $T_{TH} > T^{Aus}$ oberhalb der Phasentrennung. Im Fall von TH2 wurden die Proben auf eine Temperatur unterhalb der Ausscheidungstemperatur $T < T^{Aus}$ abgekühlt und dort für

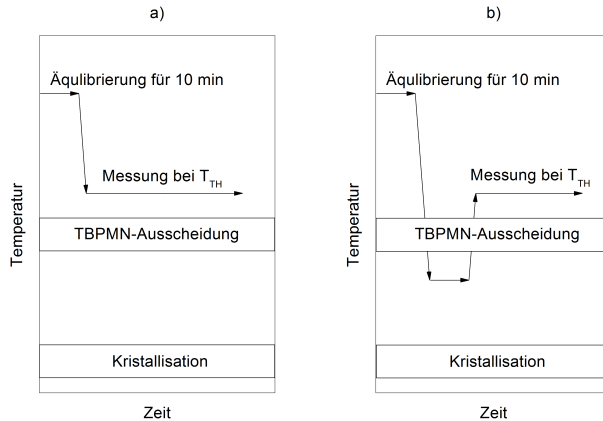


Abbildung 3.1: Schematischer Zeit-Temperatur-Verlauf der Temperaturhysterese zur Reversibilität im TBPMN-Phasenübergang; a) Temperaturhysterese 1 (TH1), b) Temperatur-Hysterese 2 (TH2)

5 min gehalten. Abschließend erfolgte ein Aufheizen auf die Messtemperatur T_{TH} aus dem Protokoll TH1 sowie eine erneute Äquilibrierungsperiode für 15 min vor dem Messbeginn.

3.4 Resultate zum Ausscheidungsverhalten

Das isotaktische Polypropylen bildet mit dem Nukleierungsmittel TBPMN eine homogene Schmelze, die während der Abkühlung durch eine flüssig-fest Phasentrennung im Bereich bis 3 wt% charakterisiert ist. Abbildung 3.2 zeigt die Ausscheidungs-dynamik der untersuchten iPP/TBPMN-Systeme anhand des Betrags des komplexen Moduls $|G^*|$ als Funktion der Temperatur.

Die vorliegenden Daten bestätigen für das Sorbitol-Derivat TBPMN die Bildung einer homogenen Schmelze oberhalb von 190 °C. Mit abnehmender Temperatur steigt die Zähigkeit für alle Materialsysteme ausgehend von dem gleichen Anfangswert bei 200 °C linear an. Für das reine iPP belegen die rheologischen Messungen

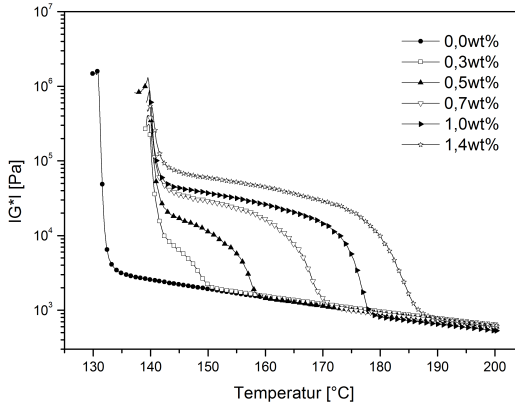


Abbildung 3.2: Ausscheidungsdynamik von iPP/TBPMN-Systemen als Temperaturfunktion ($\Delta T = 1 \text{ K min}^{-1}$) im Konzentrationsbereich von 0 wt% bis 1,4 wt%

ein Arrhenius-Verhalten bis zur Kristallisation bei 130 °C. In Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt zeigt sich die Sorbitol-Phasentrennung durch einen deutlichen Modulanstieg, der sich mit steigendem Additivgehalt zu höheren Temperaturen verschiebt. Für den zugrunde liegenden Mechanismus der Sol-Gel Umwandlung lassen die vergleichbaren Anstiege auf eine gleiche Kinetik für alle Systeme schließen. Im Anschluss an die Phasentrennung ist der weitere Erstarrungsverlauf durch eine konstante Zunahme der Zähigkeit definiert. Die Übereinstimmungen im Verlauf vor und nach der Sol-Gel Umwandlung folgen aus dem dominierenden Polypropyleneinfluss in diesen Bereichen. Insbesondere hohe Additivkonzentrationen $c > 1,0 \text{ wt\%}$ mit einer Gelbildung bei hohen Temperaturen erreichen im Verlauf der Abkühlung einen konstanten Zustand vor der eigentlichen Polymerkristallisation. Diese wird auf Grund der starken Nukleierungseffizienz des TBPMN von $T_c = 132 \text{ °C}$ auf $T_c = 142 \text{ °C}$ erhöht, weist jedoch keine explizite Konzentrationsabhängigkeit auf. Mit zunehmendem Nukleierungsmittelgehalt nehmen, auf Grund des Anstiegs im Fibrillendurchmesser und in der Fibrillenzahl, die resultierenden Gelsteifigkeiten mit einer höheren elastischen Komponente zu [Shepard et al., 1997].

In Abbildung 3.3 ist exemplarisch die Ausscheidungs-dynamik für eine Konzentration von 0,7 wt% TBPMN dargestellt. Alle weiteren Daten zum G' , G'' -Verlauf befinden sich im Anhang. Bis zum Erreichen der flüssig-fest Phasengrenze zeigen G' und G'' für iPP/TBPMN-Systeme unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten, wobei der Verlustmodul gegenüber dem Speichermodul dominiert. Während der TBPMN-Ausscheidung steigt G' deutlich gegenüber G'' an, was auf die Bildung eines stabilen Gelnetzwerkes im Verlauf der Phasentrennung hinweist. Im Anschluss an die Netzwerk-bildung verfügen Speicher- und Verlustmodul über die gleiche, lineare Temperaturabhängigkeit, wobei im Gelzustand weiterhin der Verlustmodul dominiert. Erst mit dem Kristallisationsbeginn kommt es zu einem Cross-Over und G' nimmt höhere Werte als G'' an. Da die TBPMN-Ausscheidung ein physikalischer Prozess ist, verläuft diese vollständig reversibel. Abbildung 3.4 zeigt hierzu ausgewählte temperaturabhängige Hysterese-funktionen, während die Daten für 0,5 wt% und 1,0 wt% im Anhang aufgeführt sind. Die Temperaturdifferenz von $\Delta T \approx 20$ °C zwischen Ausscheidung T^{Aus} und Lösung T^{Lsg} ist für alle untersuchten Materialien unabhängig vom TBPMN-Gehalt. Außerhalb des Ausscheidungsintervalls mit der Fibrillenbildung sind die TBPMN-Systeme durch ein thermorheologisch einfaches Verhalten charakterisiert [Balzano et al., 2008b], während für den Phasenübergang ein komplexes Verhalten mit einer starken ΔT -Dynamik auftritt.

In Abbildung 3.5 sind die Umwandlungstemperaturen der reversiblen Gelbildung in Abhängigkeit von der TBPMN-Konzentration dargestellt. Zum Vergleich sind die Ausscheidungstemperaturen, welche aus dynamischen DSC-Messungen hervorgehen, eingefügt und die Datenverläufe mit einem allgemeinen Potenzgesetz nach Gleichung 3.18 approximiert:

$$f(x) = A \cdot c^n. \quad (3.18)$$

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (Tabelle 2.1) und thermodynamische Charakterisierungen älterer Sorbitol-Generationen [Marco et al., 2002b; Nogales et al., 2003] belegen einen asymptotischen Verlauf der Kristallisationstemperatur. Diese steigt bei geringen Nukleierungsmittelkonzentrationen sprunghaft an und nähert sich ab einer Konzentration von $c \approx 0,5$ wt% einem Grenzwert an. Für die Analysen im Konzentrationsbereich der flüssig-fest Phasentrennung weisen die Ausscheidungs- und Lösungstemperaturen für TBPMN jedoch eine ex-

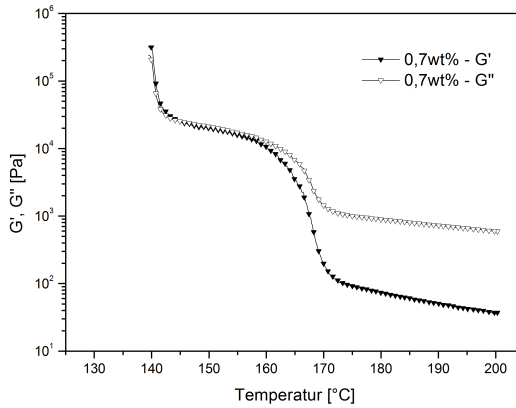


Abbildung 3.3: Ausscheidungs-dynamik von 0,7 wt% TBPMN in iPP als Temperaturfunktion ($\Delta T = 1 \text{ K min}^{-1}$)

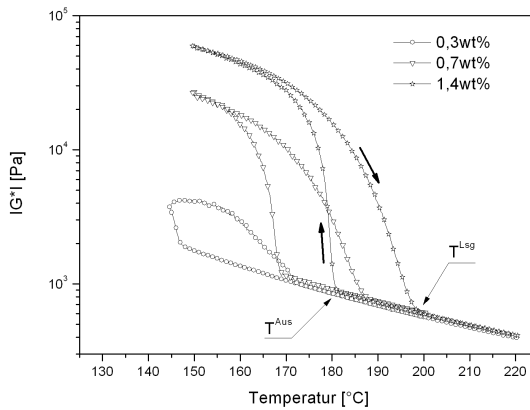


Abbildung 3.4: Reversible Temperaturhysterese von iPP/TBPMN-Systemen

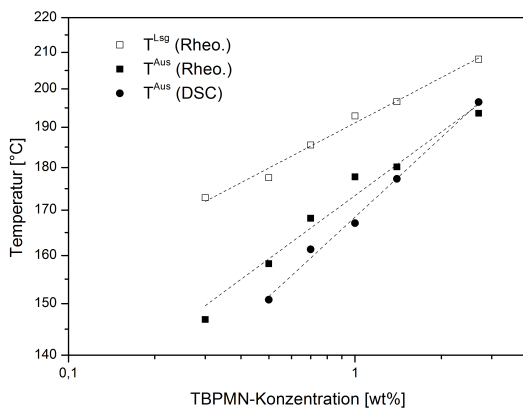


Abbildung 3.5: Starttemperaturen der reversiblen Gelbildung für die Ausscheidung (Abkühlkurve) und das Lösen (Aufheizkurve) im Vergleich von Rheometer und DSC

ponentielle Zunahme mit steigendem Nukleierungsmittelgehalt auf. Dieser systematische Unterschied kann auf unterschiedliche Mechanismen im Erstarrungsprozess zurückgeführt werden. Zum einen sind die Umwandlungstemperaturen T^{Aus} und T^{Lsg} eine Konsequenz der flüssig-fest Phasentrennung und verschieben sich in Bezug zum experimentellen Phasendiagramm (Abbildung 1.8) direkt mit dem TBPMN-Gehalt. Im Gegensatz dazu resultiert die asymptotische Verschiebung der Kristallisationstemperatur aus der Nukleierungseffizienz, die schon bei minimalen TBPMN-Konzentrationen ihr Optimum erreicht. Demzufolge lassen die Mechanismen für Nukleierung und Phasentrennung unterschiedliche Abhängigkeiten erkennen. Die Funktionsparameter der Sol-Gel-Bildung sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die jeweiligen Steigungen eine gute Korrelation untereinander aufweisen und die entsprechenden Umwandlungsdynamiken äquivalent sind. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Heizraten für DSC 10 K min^{-1} und Rheometer 1 K min^{-1} zu einer Verschiebung in der Konzentrationsabhängigkeit führen.

Tabelle 3.1: Parameter zum Potenzcharakter der Sol-Gel Umwandlung von iPP/TBPMN-Systemen im rheologischen- und thermodynamischen Analyseprofil

| Phasenumwandlung | Methode | Koeffizient - A | Exponent - n |
|------------------|--------------------|-----------------|--------------|
| Gel-Sol | rheolog. Hysterese | 191,1 | 0,09 |
| Sol-Gel | rheolog. Hysterese | 173,4 | 0,12 |
| Sol-Gel | dynamische DSC | 168,5 | 0,15 |

Unter Ausschluss der Heizratenabhängigkeit zeigen Abbildung 3.6 für 170 °C und Abbildung 3.7 für 160 °C die zeitliche Entwicklung unter Quasi-Ruhebedingungen (Definition nach Abschnitt 3.3) bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes. Weitere Daten für 0,7 wt% und 1,4 wt% bei 180 °C beziehungsweise bei 200 °C befinden sich im Anhang. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Konzentrationsabhängigkeit des Phasenübergangs (Abbildung 3.2) treten unter oszillatorischer Deformation im linear-viskoelastischen Bereich verschiedene Stadien der Ausscheidungsdynamik hervor. Für 0,3 wt% liegt die Temperatur von 170 °C oberhalb des kritischen Wertes T^{Aus} und das TBPMN ist vollständig gelöst, so dass thermorheologisch einfaches Verhalten dominiert. Das System mit 0,7 wt% TBPMN befindet sich bei Erreichen der Temperatur von 170 °C im Beginn der Fibrillenbildung. Dabei tritt eine Induktionszeit von 1500 s auf, bis ein stabiler Gelzustand erreicht ist. Für iPP/TBPMN-Systeme mit Konzentrationen $c \geq 1,0$ wt% liegt das Nukleierungsmittel als stabile Gelstruktur vor und es resultieren deutlich höhere Werte für Speicher- und Verlustmodul. Bei einer Temperatursenkung auf 160 °C verkürzt sich die Einstellungszeit bis zum Erreichen eines stabilen Gelzustandes für Systeme mit einer höheren kritischen Ausscheidungstemperatur, beispielsweise für 0,7 wt% TBPMN von $t = 1500$ s auf $t = 960$ s. Ein Additivgehalt von 1,4 wt% führt bei dieser Temperatur bereits zur Bildung eines quasi-überkritischen Gels, dessen elastischer Zustand den viskosen Anteil dominiert. Für geringere Nukleierungsmittelkonzentrationen erfolgt stattdessen die Phasentrennung.

Abbildung 3.8 zeigt die Strukturentwicklung mit einem Beginn der Polypropylenkristallisation. Mit sinkender Temperaturvorgabe auf 150 °C unterschreiten alle nukleierten Systeme die Ausscheidungstemperatur. In Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt wird für niedrige Additivkonzentrationen die Phasenumwandlung eingeleitet, während hochkonzentrierte Systeme eine stabile Gelstruktur gebildet haben.

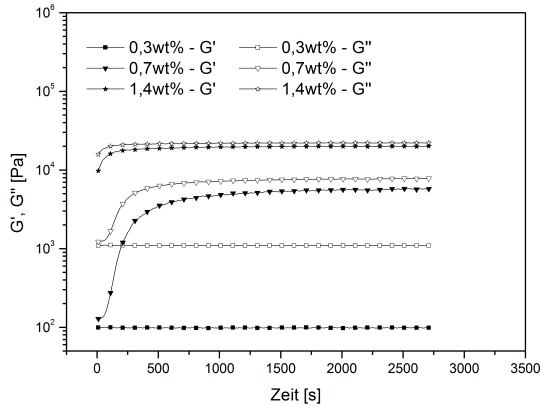


Abbildung 3.6: Einfluss der TBPMN-Konzentration auf die Ausscheidungs-dynamik als Funktion der Messdauer bei 170 °C

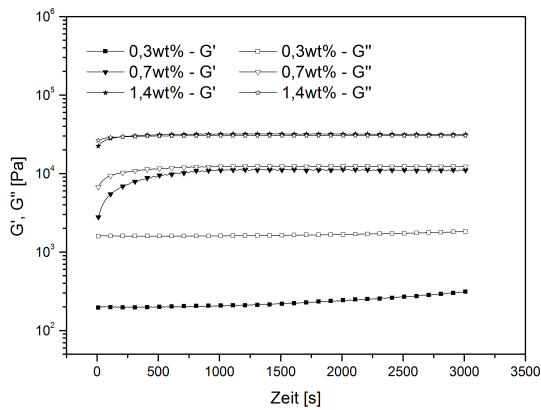


Abbildung 3.7: Einfluss der TBPMN-Konzentration auf die Ausscheidungs-dynamik als Funktion der Messdauer bei 160 °C

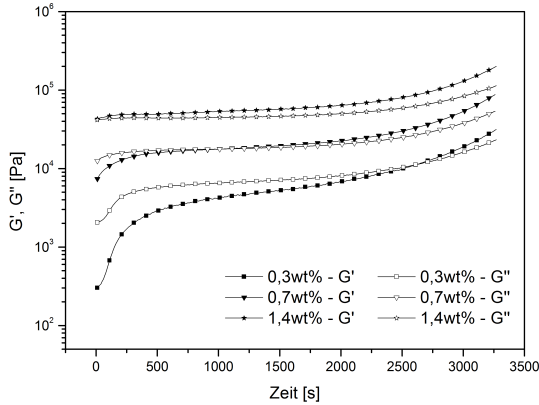


Abbildung 3.8: Einfluss der TBPMN-Konzentration auf die Ausscheidungs-dynamik als Funktion der Messdauer bei 150 °C

Im Fall dieser Materialien führt der gebildete Anteil an TBPMN-Fibrillenbündeln zu einer Zunahme an Nukleierungsflächen. Dabei erfährt die notwendige Unterkühlung für die Polymerkristallisation eine Reduktion und mit zunehmender Messzeit bewirkt ein steigender Anteil an kristallisiertem Polypropylen einen überproportionalen Anstieg von G' .

3.5 Resultate der oszillatorischen Messprofile

Das nicht-modifizierte Polypropylen HG 313 MO zeigt thermorheologisch einfaches Verhalten und kann durch die Berechnung von Masterkurven anhand des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips über einen erweiterten Frequenzbereich charakterisiert werden. Abbildung 3.9 zeigt für die Referenztemperatur $T_{Ref} = 150$ °C den entsprechenden G' , G'' -Verlauf, welcher mit der Software IRIS nach der Methode von Baumgaertel and Winter [1989] unter Berücksichtigung horizontaler Verschiebungen bestimmt wurde. Die Daten für die horizontalen Verschiebungsfaktoren

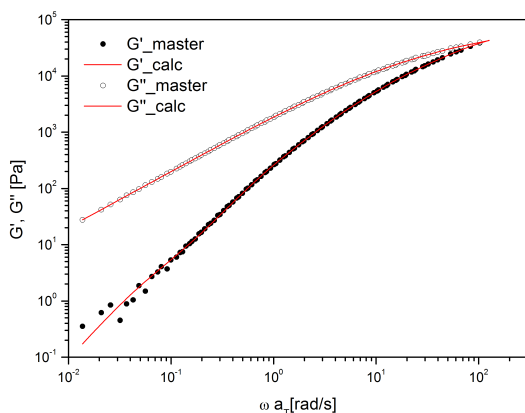


Abbildung 3.9: Masterkurve für nicht-modifiziertes iPP bei $T_{Ref} = 150\text{ °C}$; a) gemessener Verlauf und b) berechneter Verlauf

a_T korrelieren mit der WLF-Beziehung und sind mit den Relaxationsmoden des Maxwell-Spektrums in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Für eine zuverlässige Berechnung der längsten Relaxationszeit λ_{max} nach dem Maxwell-Modell ist eine genaue Datenerfassung des terminalen Bereiches notwendig. Entsprechende oszillatorische Versuchsprofile basieren auf Einzelmessungen bei hohen Temperaturen mit $T > 190\text{ °C}$ und niedrigen Frequenzvorgaben, so dass für eine Polymerschmelze zunehmende Schwankungen im G' -Verlauf auftreten. Die in Abbildung 3.9 dargestellte Masterkurve beinhaltet neben den gemessenen Modul-funktionen zusätzlich den hieraus berechneten Verlauf von Speicher- und Verlustmodul. Anhand der berechneten Steigungen von 1,0 für den Verlustmodul und 1,7 für den Speichermodul wird näherungsweise von einem Erreichen des terminalen Regimes ausgegangen und die längste Relaxationszeit kann als signifikante Größe betrachtet werden.

Im Fall der Überlagerung verschiedener, thermisch aktivierter Relaxationsprozesse, respektiv thermorheologischer Komplexität, existiert keine kontinuierliche Masterkurve. Eine Charakterisierung nukleierter Polypropylen-systeme ermöglicht

Tabelle 3.2: Rheologische Parameter von nicht-modifiziertem iPP bei einer Referenztemperatur von 150 °C

| T °C | a_T - | Maxwell-Spektrum | | |
|---------|------------|------------------|--------------------|-----------------------|
| | | Mode - | g_i Pa | λ_i s |
| 145 | 0,102 | 1 | $1,253 \cdot 10^5$ | $1,808 \cdot 10^{-3}$ |
| 150 | 0,000 | 2 | $3,175 \cdot 10^4$ | $1,363 \cdot 10^{-2}$ |
| 170 | -0,218 | 3 | $1,068 \cdot 10^4$ | $5,478 \cdot 10^{-2}$ |
| 190 | -0,434 | 4 | $2,368 \cdot 10^3$ | $2,079 \cdot 10^{-1}$ |
| 200 | -0,523 | 5 | $2,708 \cdot 10^2$ | $8,962 \cdot 10^{-1}$ |
| 210 | -0,654 | 6 | $2,698 \cdot 10^0$ | $1,474 \cdot 10^{-1}$ |

die Darstellung im van Gorp-Palmen-Plot unabhängig von Frequenzabhängigkeit und der Notwendigkeit einer horizontalen Verschiebung. Materialien mit der gleichen Temperaturabhängigkeit bilden eine deckungsgleiche Kurvenschar. Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 zeigen exemplarisch für zwei Additivkonzentrationen im van Gorp-Palmen-Plot den Übergang von einer homogenen Schmelze zu einem Gel durch TBPMN-Ausscheidung.

Eine homogene Polypropylenschmelze liegt oberhalb der Ausscheidungstemperatur vor und die Messungen ergeben für alle iPP/TBPMN-Systeme eine identische Masterkurve. Bei einsetzender Gelierung verliert das TTS-Prinzip seine Gültigkeit auf Grund zusätzlicher Temperaturabhängigkeiten. Es erfolgt die Ausbildung lokaler Minima, deren $|G^*|$ -Werte nach dem gleichen Prinzip des Plateaumoduls G_N^0 für nicht-modifizierte Polymere die Gelsteifigkeit repräsentieren. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich diese charakteristische Größe innerhalb eines Proben-systems, während im Fall einer konstanten Temperatur der Gelmodul G_{Gel}^0 mit steigendem TBPMN-Gehalt zunimmt. Für hohe $|G^*|$ -Werte beziehungsweise mit steigender Kreisfrequenz wird die thermorheologische Charakteristik erneut durch die Polypropylenmatrix dominiert. Die Daten der gelierten Systeme zeigen in diesem Bereich eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit zum nicht-modifizierten iPP, so dass kongruente Funktionsverläufe auftreten und der Plateaumodul von Polypropylen G_{iPP}^0 nicht durch TBPMN-Zugabe beeinflusst wird.

Die Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen im Kontext der Reversibilitätsbestimmungen von TBPMN den Gelzustand für zwei verschiedene thermische Vorgeschichten.

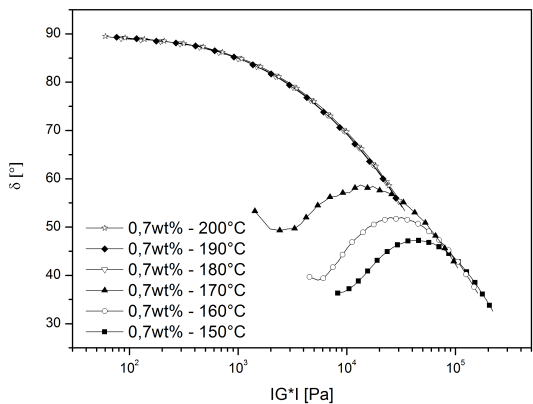


Abbildung 3.10: Temperaturabhängigkeit der linearen Viskoelastizität; 0,7 wt% TBPMN im van Gurp-Palmen-Plot

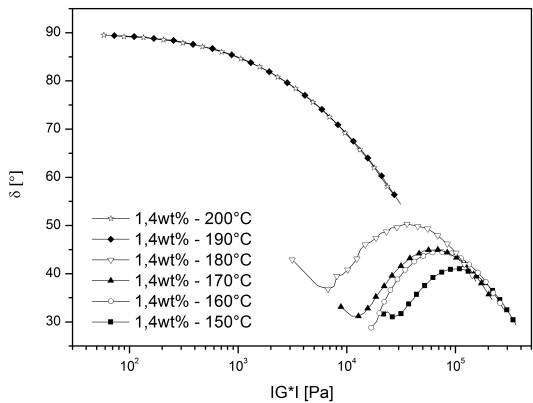


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit der linearen Viskoelastizität; 1,4 wt% TBPMN im van Gurp-Palmen-Plot

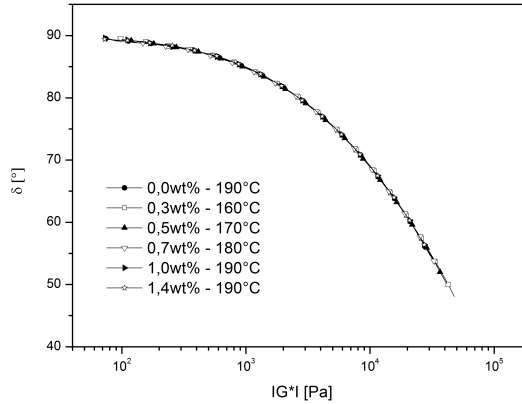


Abbildung 3.12: Einfluss der thermischen Vorgeschichte TH1 auf die lineare Viskoelastizität von iPP/TBPMN-Systemen

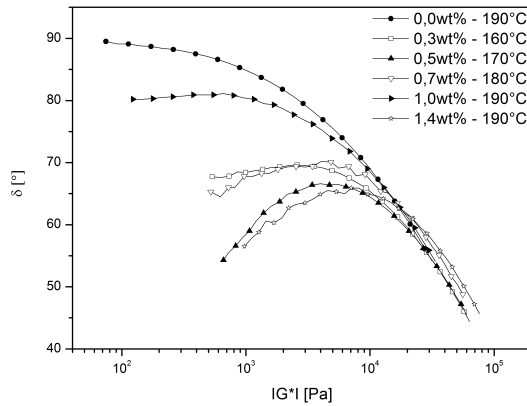


Abbildung 3.13: Einfluss der thermischen Vorgeschichte TH2 auf die lineare Viskoelastizität von iPP/TBPMN-Systemen

In einem konzentrationsspezifischen Temperaturbereich $T^{Aus} < T_{TH} < T^{Lsg}$ liegen iPP/TBPMN-Systeme in thermorheologisch einfachem oder komplexem Zustand vor [Balzano et al., 2008a]. Im Fall des thermischen Protokolls TH1 mit einer Abkühlung auf $T_{TH} > T^{Aus}$ ist das linear-viskoelastische Verhalten aller iPP/TBPMN Systeme äquivalent zum nicht-nukleierten Polypropylen und es folgen kongruente Funktionsverläufe. Im Gegensatz dazu bildet sich durch Verwendung der Methode TH2 mit einer Abkühlung auf $T < T^{Aus}$ ein TBPMN-Netzwerk, welches bei einer anschließenden Temperaturerhöhung auf T_{TH} stabil bleibt. Mit der Darstellung im van Gorp-Palmen-Plot zeichnet sich die Ausbildung von Gelmoduln ab. Erst bei einem Überschreiten der Lösungstemperatur T^{Lsg} ist eine reversible Gel-Sol-Umwandlung möglich.

3.6 Zusammenfassung zum linear-viskoelastischen Verhalten

Untersuchungen im linear-viskoelastischen Deformationsbereich ermöglichen eine Charakterisierung der Phasenumwandlung und der Viskoelastizität im Ruhezustand. Die TBPMN-Ausscheidungsdynamik weist eine graduelle Zunahme der Umwandlungstemperaturen mit steigendem TBPMN-Gehalt auf. Profile mit konstanten Deformationsparametern bestätigen in Aufheiz- beziehungsweise Abkühlkurven die vollständige Reversibilität der Sol-Gel Phasenumwandlung im Konzentrationsbereich bis $c = 1,4$ wt%. Die Temperaturdifferenz zwischen Ausscheidungs- und Lösungstemperatur liegt bei $\Delta T \approx 20$ K und weist keine Abhängigkeit vom Nukleierungsmittelgehalt auf. Im Verlauf der Ausscheidungsdynamik dominiert der Verlustmodul gegenüber dem Speichermodul sowohl vor als auch nach der Fibrillenbildung. Erst mit Erreichen des Kristallisationsintervalls erfolgt ein Cross-Over und die iPP/TBPMN-Systeme kristallisieren einheitlich bei 142°C .

Auf Grundlage von oszillatorischen Analysen bei verschiedenen Temperaturen ist für das nicht-modifizierte iPP die Ermittlung einer Masterkurve, deren Verschiebungsfaktoren mit der WLF-Beziehung korrelieren, möglich. Hieraus erfolgt die Berechnung des Relaxationszeitspektrums nach dem Maxwell-Modell.

Die nukleierten iPP/TBPMN-Systeme zeichnen sich im Zustand der homogenen Schmelze durch ein identisches linear-viskoelastisches Verhalten aus. In Übereinstimmung mit dem nicht-modifizierten iPP liefert der van Gorp-Palmen-Plot einen kongruenten Verlauf aller Systeme. Anschließend tritt bei Erreichen der spezifischen Ausscheidungstemperaturen zunehmend thermorheologisch komplexes Verhalten auf. Die Entwicklung des Fibrillen-Netzwerkes zeigt sich im van Gorp-Palmen-Plot anhand temperaturabhängiger Minima, welche in direkter Beziehung zur Gelsteifigkeit stehen.

4 Scherinduzierte Kristallisation

4.1 Einleitung und Konzepte

Im Rahmen der Kunststoffverarbeitung werden Polymere meist einem komplexen und starken Strömungsfeld unterworfen, welches die Kristallisation, Morphologie und Produkteigenschaften maßgeblich bestimmt. Der Einfluss der thermomechanischen Vorgeschichte auf die Polymerkristallisation wurde intensiv mit dem Ergebnis untersucht, dass die Wirkung eines Strömungsfeldes auf flexible thermoplastische Polymere zu einer Streckung der Makromoleküle parallel zur Strömungsrichtung führt [Coppola et al., 2004; Meerveld et al., 2004; Bischoff White et al., 2011]. Auf Grund dessen erhöht sich die Keimdichte in der Polymerschmelze und bewirkt bei einer Reduktion der mittleren Sphärolithgröße ein anisotropes Kristallwachstum [Kumaraswamy et al., 2004; Kumaraswamy, 2005]. Unter Berücksichtigung der Molekülorientierung erfolgt die Anlagerung weiterer Molekülfragmente an die wachsende Keimoberfläche senkrecht zur Strömungsrichtung. Im Fall hoher, linearer Scherung reorganisieren sich vorzugsweise die Polymerketten mit hohen Molmassen und langen Relaxationszeiten zu einer gestreckten Konformation (extended chain conformation) beziehungsweise zu einem zentralen Fibrillenbündel (shish). Die verbleibenden Moleküle mit kürzeren Relaxationszeiten kristallisieren in Form gefalteter Lamellen in rechtem Winkel an die Kernfasern epitaktisch an (kebab).

Partikel und Scherung separat oder in Kombination beeinflussen die Keimdichte und damit die Kristallisationskinetik. Untersuchungen mit moderaten Scherbedingungen kommen überwiegend zu dem Ergebnis, dass eine Zunahme der Scherung für nukleierte Polymere einen geringeren Einfluss auf die Kristallisationskinetik hat, als für nicht nukleierte Polymere. Naudy et al. [2007] untersuchten die scherinduzierte Kristallisation eines semiaromatischen Polyamids unter Berücksichtigung der Nukleierungseffektivität von Talk. Für Scherraten oberhalb eines kritischen Wertes wird analog zu früheren Arbeiten eine deutliche Zunahme der Kristallisationsrate mit steigender Scherrate festgestellt. Im Vergleich zu den nukleierten Systemen

führen bei reinem Polyamid geringe Scherdeformationen zu einer Reduktion der Kristallisationszeit. Die Autoren schlussfolgern, dass eine Ausrichtung von Ketensegmenten auf Grund des Scherfeldes zusätzliche Keime induziert. Somit nimmt die Effektivität einer Scherung mit der Anzahl der scherinduzierten Keime im Vergleich zur ruhenden Schmelze zu. Demnach wäre eine höhere kritische Scherrate nötig, um eine Beeinflussung der Kristallisationskinetik zu ermöglichen. Röntgenuntersuchungen zur Strukturaufklärung zeigen für identische Scherbedingungen im Fall des nicht nukleierten Materials eine stärkere Orientierung. Somit bewirken Scherdeformationen eine Orientierung des Nukleierungsmittels und eine anschließende Kristallisation von Polymerfraktionen senkrecht zur Strömungsrichtung. Hierbei wird die Polymerorientierung reduziert.

An dieser Stelle sei insbesondere auf die Arbeiten von Jerschow and Janeschitz-Kriegl [1997] hingewiesen, welche Scheruntersuchungen an isotaktischem Polypropylen in einer Rohrleitung mit spezifischen Interaktionen zwischen der Polymermatrix und dem Nukleierungsmittel beschreiben. Diese Interaktionen führen selbst bei geringen Scherraten zur Bildung orientierter Schichten vom Randbereich bis in den Probenkern. Ausgehend von den Resultaten wird die Entwicklung einer kinetische Theorie zur scherinduzierten Kristallisation von Polymeren angestrebt [Janeschitz-Kriegl, 2003; Janeschitz-Kriegl and Ratajski, 2005, 2010]. Deren grundlegende mathematische Modelle basieren auf thermodynamischen Daten und dienen weniger dem rheologischen Verständnis der Wechselwirkung von quasi-homogenem Nukleierungsmittel (TBPMN) und Polypropylen.

Umfangreiche Studien zu Step-Shear-Protokollen dokumentieren die Strukturentwicklung von isotaktischem Polypropylen auf molekularer Ebene mittels SAXS- und WAXD-Messungen [Somani et al., 2000, 2002, 2005]. Für eine Beschleunigung der Kristallisationskinetik müssen die Scherrate und Scherdeformation hoch genug sein, um eine Orientierung der Polymerketten in der Schmelze und die Bildung stabiler Keime zu induzieren. Dabei ist das Relaxationsverhalten der Polymermoleküle ausschlaggebend und wird durch Molekulargewichtsverteilung und Temperatur definiert. Unter isothermen Bedingungen haben lange Moleküle eine längere Relaxationszeit und können in einem Strömungsfeld besser orientiert werden. In Analogie zu weiteren Arbeiten [Janeschitz-Kriegl et al., 1999; Nobile et al., 2005] kann zwischen zwei Scherprotokollen unterschieden werden:

I. Eine lange Scherzeit in Kombination mit einer niedrigen Scherrate

II. Eine kurze Scherzeit kombiniert mit einer hohen Scherrate

Bei einer zu geringen Scherrate im ersten Fall und für eine zu kurze Scherzeit im zweiten Fall ist die Gesamtorientierung der Kettensegmente zur Bildung stabiler Keime nicht ausreichend. Somit müssen für eine signifikante, scherinduzierte Kristallisation kritische Werte für Scherrate und Scherzeit überschritten werden. Bei niedriger Scherdeformation ist die Molekülorientierung selbst für hohe Scherraten nicht ausreichend, um stabile Keime zu bilden und das System relaxiert. Die Orientierung steigt für eine konstante Deformation mit zunehmender Scherrate und die Kristallisationszeit wird reduziert. Im Vergleich der Protokolle I und II wird deutlich, dass ein höherer Grad der Kristallorientierung und eine größere Menge an orientierten Kristalliten für Step-Shear-Protokolle nachweisbar sind. Meridionale Reflexe in den SAXS-Aufnahmen parallel zur Strömungsrichtung belegen eine Anordnung der Kristalllamellen orthogonal zur Fließrichtung (siehe Abbildung 4.1). Hierbei werden hochmolekulare Segmente mit langen Relaxationszeiten orientiert und bilden mit benachbarten Elementen Kristallembryonen. Ist die Segmentorientierung stabil beziehungsweise werden ausreichend Elemente orientiert, wirken die Precursor als primäre Kristallkeime für die relaxierten Kettensegmente (Abbildung 4.1 b). Bei einer Temperatursenkung kristallisiert dann die unorientierte Fraktion unter Berücksichtigung der ausgerichteten, primären Keime an diesen und dominiert auf Grund des höheren Volumenanteils die Streuaufnahmen. Somit ist die Bildung gestreckter Konformationen nicht Voraussetzung für ein laterales Lamellenwachstum zur Fließrichtung (Abbildung 4.1 c).

In weiteren Untersuchungen wurde die scherinduzierte Kristallisation binärer Systeme, bestehend aus isotaktischem Polypropylen und einem Nukleierungsmittel, studiert. Sun et al. [2009] haben die Effekte eines heterogenen Nukleierungsmittels (Ton) auf die Kristallisationskinetik und die morphologische Entwicklung in Abhängigkeit von Gehalt und Scherfeld eruiert. Auf Grundlage der experimentellen Daten gehen die Autoren in dem Modell von einem dreidimensionalen Tonnetzwerk aus. Dieses Netzwerk beeinträchtigt eine freie Bewegung der Kettensegmente und führt zu einer Stabilisierung der Polymerstruktur (siehe Abbildung 4.2). Bei Zunahme der Scherdeformation durch ein Scherfeld wird das Tonnetzwerk zunächst reversibel deformiert und relaxiert nach Wegfall der Scherung. Ist in dieser Situation

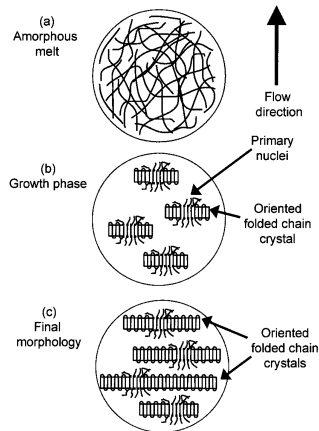


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zur scherinduzierten Kristallisation [Somani et al., 2000]

die Relaxationszeit der Polymermatrix kürzer als die Kristallisationsrate, bildet sich ein sphärolithisches Gefüge ähnlich dem Ruhestatus. Die Autoren identifizieren eine kritische Scherdeformation, die zu einer Zerstörung des Additivnetzwerkes führt und eine Ausrichtung der Tonschichten in Strömungsrichtung ermöglicht. Gleichmaßen sind die Kettensegmente des Polypropylen in Strömungsrichtung ausgerichtet, so dass eine Stabilisierung durch gleichgerichtete Tonschichten eine Kristallisation in zylindrischen Strukturen ermöglicht. Das Kristallisationsverhalten von reinem iPP und kombiniert mit Nukleierungsmitteln in Form organischer Salze wurde von Byelov et al. [2008] mittels Röntgenstreuung (SAXS und WAXS) charakterisiert. Für reines Polypropylen erfolgt analog zu früheren Untersuchungen eine starke Reduzierung der Kristallisationszeit unter Scherung. Bei Einsatz von Nukleierungsmitteln dokumentieren die Autoren additivbestimmtes Kristallisationsverhalten. Das Nukleierungsmittel mit isotroper Struktur steigert die Keimdichte im Ruhezustand enorm und dominiert anschließend gegenüber jeglichen Schereinflüssen. Die Autoren berechnen eine notwendige Scherdeformation von 30000 für eine signifikante Beeinflussung der Keimdichte. Additive mit einer geringeren Nukleierungseffizienz im Ruhestatus ermöglichen eine getrennte Betrachtung der Einflussfaktoren. So bil-

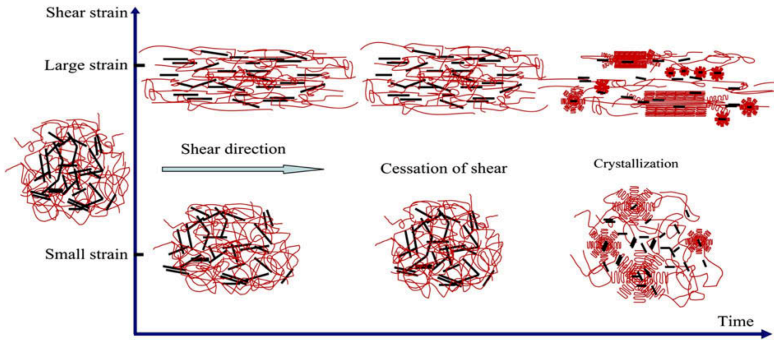


Abbildung 4.2: Modell zur scherinduzierten Kristallisation von iPP und dem heterogenen Nukleierungsmittel OMMT nach Sun et al. [2009]

den diese im Fall einer gestreckter Struktur zusätzliche Nukleierungsflächen durch Interaktion und Ausrichtung im Strömungsfeld und führen zu einer kürzeren Kristallisationszeit.

Die bisherige Beschreibung der Forschungen zur scherinduzierten Kristallisation hatten die Entwicklung eines kinetischen Modells, die anisotrope Strömungsmorphologie sowie die Einflussfaktoren heterogener Nukleierungsmittel zum Inhalt. Im folgenden Abschnitt werden die speziellen Faktoren durch Einsatz von Sorbitol-Derivaten behandelt.

Nogales et al. [2003] studierten bei 160 °C mittels WAXS-Analysen die anisotrope Kristallisation von Propylen/Ethylen-Copolymeren nach Deformation des DBS-Netzwerkes. Im Fall identischer Scherprotokolle werden selbst für geringe DBS-Konzentrationen von 0,3 wt% anisotrope Strukturen, deren Orientierungsgrad mit steigendem Sorbitol-Gehalt zunimmt, in den Diffraktogrammen nachgewiesen (siehe Kapitel 5). Messungen mit variierenden Kristallisationstemperaturen belegen eine drastische Abnahme der Polymerorientierung mit steigender Temperatur ab 170 °C. Im weiteren Verlauf werden die Einflüsse von Scherrate und Scherdeformation für ein festes Propensystem analysiert. Sowohl bei einer Scherratenzunahme als auch mit zunehmender Scherdeformation, respektiv zunehmender Scherzeit bei konstanter Scherrate, steigt die Anisotropie der Probe. Unter Einbeziehung des Phasenverhaltens (siehe Kapitel 1.4) entwickeln die Autoren folgende Theo-

rie zur Kristallisation von iPP/DBS-Systemen: Scherdeformationen oberhalb der Sol-Gel-Temperatur des Sorbitols führen nicht zu einer orientierten Struktur, da keine Sorbitol-Fibrillen in der Matrix vorhanden sind. Wird diese Temperatur unterschritten, bildet sich ein DBS-Netzwerk, welches die Kristallisation von iPP beschleunigt und bei Deformation der Schmelze zu einer anisotropen Morphologie führt. DBS-Fibrillen werden in Strömungsrichtung orientiert und *Parent*-Lamellen kristallisieren über epitaktische Wechselwirkung an das Nukleierungsmittel. Sie sind rechthöckig zum Strömungsfeld orientiert. Die *Daughter*-Lamellen des iPP kristallisieren auf die *Parent*-Generation und sind wiederum entlang der Strömung ausgerichtet. Zwei Phänomene werden nachgewiesen: Zum einen haben sehr geringe Scherraten niedrige Orientierungen auf Grund von Relaxationsprozessen des Fibrillennetzwerkes zur Folge, und zum anderen ist die Orientierung bei hohen Scherraten unabhängig von dieser. Hohe Scherdeformationen führen zu einem Zusammenbruch des DBS-Netzwerkes und zu einem geringeren Orientierungsgrad. Weiterhin führt ein steigender DBS-Gehalt bis zu einem Grenzwert von 5 % zu einem Anstieg in der Orientierung. Oberhalb dieses Wertes wird die Bildung abweichender Strukturen vom Fibrillennetzwerk vermutet, so dass die Ergebnisse konsistent mit den Resultaten der zu einem späteren Zeitpunkt erscheinenden Veröffentlichung von Kristiansen et al. [2003] sind.

Aufbauend auf diesen Resultaten zur Wechselwirkung zwischen Scherdeformation und Sol-Gel-Ausscheidung von Nukleierungsmitteln der ersten Sorbitol-Generation haben Balzano et al. [2008b] die Analysen aus Rheologie und SAXS-Messungen erweitern können (siehe auch Kapitel 3). Die DMDBS-Ausscheidungsdynamik beeinflusst das Relaxationsverhalten der Polypropylenmatrix. Dabei zeigt die Gelierungstemperatur eine starke Abhängigkeit bezüglich der Scherdeformationen, so dass eine Scherung bei erhöhter Temperatur gegenüber dem Ruhezustand zu einer sofortigen Phasentrennung führt. Unabhängig von der DMDBS-Konzentration bedingen Scherdeformationen im Zustand der homogenen Lösung eine beschleunigte Sol-Gel-Umwandlung des Sorbitols. Dennoch erreicht der Speichermodul nach Abschluss der Phasentrennung das gleiche Ruheniveau und die Kristallisationstemperatur des Polymers wird nicht beeinflusst. Auf Grund der statistischen Orientierungsverteilung der DMDBS-Fibrillen kristallisiert das iPP bei anschließender Abkühlung in isotropen Strukturen. Wird das Sorbitol-Netzwerk jedoch unterhalb der Sol-Gel-Umwandlungstemperatur durch Scherung deformiert, fällt der Speichermodul

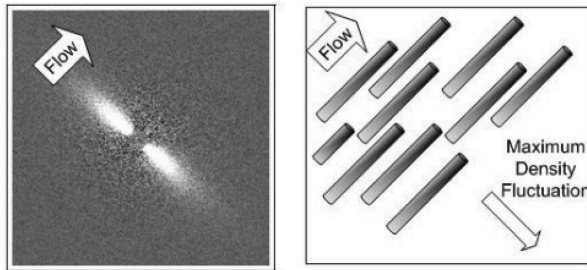


Abbildung 4.3: SAXS-Messung und Darstellung zur Orientierung der DMDBS-Fibrillen bei Scherung unterhalb der Ausscheidungstemperatur [Balzano et al., 2008b]

dul um Größenordnungen ab. Der physikalische Charakter des Gelnetzwerkes führt zu einer Ausrichtung der Fibrillen in Strömungsrichtung und zu einem Zusammenbruch des Gelnetzwerkes (siehe Abbildung 4.3). Anschließend wachsen die primären Kristalllamellen des iPP mit der c-Achse rechtwinklig zur Fibrillenachse. Um die Orientierungseffekte eindeutig der DMDBS-Ausrichtung zuzuordnen, konnten die Autoren für nicht nukleiertes Polypropylen nachweisen, dass durch das verwendete Scherprotokoll (step-shear-protocol) keine Orientierung des Polymers auftritt.

4.2 Experimentelle Grundlagen der scherinduzierten Kristallisation

Bei Untersuchungen der scherinduzierten Kristallisation unter Anwendung von Nukleierungsmitteln kann zwischen zwei Phänomenen für die resultierende Gesamtmorphologie unterschieden werden. Einerseits führt Scherung zu einer Erhöhung der Keimdichte und zu einer Vorzugsorientierung des Polymers. Andererseits bewirken Nukleierungsmittel eine gesteigerte Keimdichte und neben dem Matrixpolymer werden auch sie in einem Strömungsfeld orientiert. Im Gegensatz zu beispielsweise organischen Salzen, die als unlösliche Partikel in der Polymermatrix vorliegen, ermöglichen Nukleierungsmittel der Sorbitol-Familie, neben einer homogenen Verteilung, eine direktere epitaktische Kristallisation aus der Schmelze. Zunächst bilden Additiv und Polymer bei Verarbeitungstemperatur eine homogene Lösung, so dass die Verbindung von Ausscheidungstemperatur des Sorbitols und dem Aufbringen

der Scherdeformation von entscheidender Bedeutung für eine Scherorientierung und eine Beschleunigung der Kristallisationskinetik sind. Wie bereits beschrieben, kann grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Protokollen zur Untersuchung der scherinduzierten Kristallisation unterschieden werden [Nobile et al., 2005], die sich in der Trennung der folgenden zwei Kapitel widerspiegelt. Eine kontinuierliche Scherung (Continuous-Shear, CS) mit konstanter Schergeschwindigkeit ermöglicht eine direkte Analyse des Kristallisationsverhaltens und der Einflussfaktoren unter prozessnahen Bedingungen. Hierbei werden die iPP/TBPMN-Systeme nach vorangegangener Konditionierung (siehe auch Kapitel 3.3) auf eine Kristallisationstemperatur von 150 °C abgekühlt. Die anschließende Viskositätsentwicklung als Funktion der Zeit dokumentiert den Kristallisationsbeginn zum Zeitpunkt $t = t^{CS}$ mit einem überproportionalen Anstieg. Bei diesem rheologischen Profil überlagern sich parallel verlaufende Scher- und Kristallisationseinflüsse, während unter Berücksichtigung des zweiten Versuchsprotokolls diese getrennt werden.

Janeschitz-Kriegl and Liedauer [1993] entwickelten ein "short time shearing protocol", durch welches in einem kurzen Scherschritt (Scherstufe) Kristallisationskeime induziert werden. Eine Beeinflussung der Kristallisationskinetik durch die nichtlineare Scherstufe wird im anschließenden, linear-viskoelastischen Dokumentationsabschnitt erfasst. Aufbauend auf dieser Methodik wurde eine Erweiterung im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen (siehe Abbildung 4.4), welche als ersten Abschnitt eine linear-viskoelastische Deformation mit konstanten Parametern zur Gleichgewichtseinstellung (Äquilibration) des Probensystems vorsieht. Anschließend folgen die Scherstufe bei konstanter Scherrate und definierter Zeit (Tabelle 4.5) sowie der nachgelagerte, linear-viskoelastische Dokumentationsabschnitt mit identischen Parametern wie beim ersten Oszillationsabschnitt (Oscillation-Shear-Oscillation, OSO). In Abgrenzung zum Continuous-Shear-Protokoll wird diese Methode als Step-Shear-Protokoll beziehungsweise mit der Abkürzung OSO-Protokoll deklariert. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4.1,

$$\gamma = \dot{\gamma} \cdot t_s, \quad (4.1)$$

können die Scherrate $\dot{\gamma}$, die Scherdeformation γ und die Scherzeit t_s systematisch bezüglich ihrer Gewichtung auf die Induktionszeit t^{OSO} analysiert werden. In diesem Zusammenhang muss die Scherzeit kürzer als die Induktionszeit t^{CS} aus dem

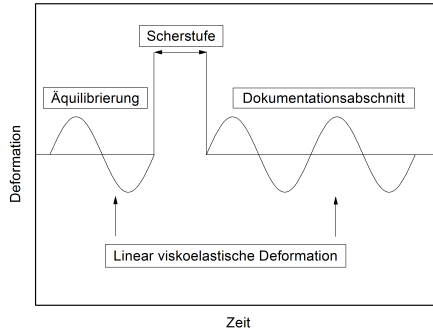


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung zur Deformation im Step-Shear-Protokoll; Parameter in der Scherstufe: $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und $1,0 \text{ s}^{-1}$, $t_s = 6 \text{ s}$, 60 s und 600 s

CS-Protokoll sein, $t_s < t^{CS}$. Die ausschließliche Messtemperatur für alle Kristallisationsexperimente beträgt $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und liegt damit $20 \text{ }^\circ\text{C}$ über der Kristallisationstemperatur des nicht-modifizierten iPP und $10 \text{ }^\circ\text{C}$ oberhalb der Kristallisationstemperatur der iPP/TBPMN-Systeme (siehe Abbildung 3.2).

4.2.1 Definition und Berechnung der Weissenberg-Zahl

Dem Mechanismus der scherinduzierten Kristallisation liegt ein fundamentales Prinzip zugrunde. Wird das Polymer einem Strömungsfeld ausgesetzt, erfährt dessen Konformationszustand eine Änderung in Abhängigkeit von Typus und Stärke der Scherung. Es erfolgen eine Orientierung beziehungsweise unter bestimmten Voraussetzungen auch eine Streckung der Kettensegmente, so dass geordnete Bereiche eine höhere Freie Energie und eine beschleunigte Kristallisationskinetik besitzen [Coppola et al., 2001, 2004]. Im Rahmen der Reptationstheorie [Doi and Edwards, 1986] steht die Möglichkeit zur Änderung des isotropen Gleichgewichtszustandes in Zusammenhang mit den Wechselwirkungen von Strömungsfeld und Relaxationsverhalten. Eine Kettenorientierung kann nur eintreten, wenn die relevante Scherzeit $t_s = 1/\dot{\gamma}$ kleiner als die Reptationszeit λ_d ist. Weiterhin findet eine molekulare Stre-

ckung erst mit kleineren Scherzeiten als der Rouse-Relaxationszeit λ_R statt. Auf Grund dieser Verbindung von Kettendynamik und Strömungsfeld kann als dimensionslose Größe die Weissenberg Zahl nach Gleichung 4.2 definiert werden [Acierno et al., 2003; Elmoumni et al., 2003]:

$$We = \dot{\gamma} \cdot \lambda. \quad (4.2)$$

Nach Meerveld et al. [2004] und Vega et al. [2009] können für die scherorientierte Kristallisation drei getrennte Bereiche dokumentiert werden. Im ersten Intervall mit $\dot{\gamma} < 1/\lambda_d$ beziehungsweise mit $We_d < 1$ hat die Scherung keinen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten. Bei zunehmender Scherung im zweiten Intervall mit $\dot{\gamma} > 1/\lambda_d$, $\dot{\gamma} < 1/\lambda_R$ beziehungsweise mit $We_d \approx 1$ erfolgt die Bildung kugelförmiger Keime und anschließend eine isotrope Kristallmorphologie. Im dritten Intervall mit $\dot{\gamma} > 1/\lambda_d$, $\dot{\gamma} > 1/\lambda_R$ beziehungsweise mit $We_R > 1$ führen Fibrillenkeime zu stark orientierten Strukturen (shish-kebab). Da die berechneten Relaxationszeiten nur für nicht-modifiziertes iPP beziehungsweise für nukleierte Systeme mit vollständig gelöstem TBPMN-Anteil Gültigkeit besitzen, ist durch die folgenden Untersuchungen zu klären, in welchem Rahmen der Bezug zum Matrixpolymer relevant ist. Allgemein führt ein steigender TBPMN-Gehalt zu höherer Elastizität und längeren Relaxationsprozessen im Probensystem (Kapitel 3.5). Die Ausscheidung von TBPMN zu einem Gelnetzwerk ermöglicht eine zusätzliche Stabilisierung lokaler Kettenorientierungen für kürzere Segmente parallel zu langkettigen Segmenten.

Als relevante Relaxationszeiten für die Kristallisation eines polydispersen, linearen Homopolymers werden nach dem Maxwell-Spektrum die charakteristische Relaxationszeit $\lambda_{d,c}$ und die längste Relaxationszeit $\lambda_{d,l}$ verwendet. In Tabelle 4.1 sind die Relaxationszeiten sowie die reziproken Konvertierungen in äquivalente Scherraten aufgeführt. Insbesondere ein geringer Anteil an hochmolekularen Ketten hat einen deutlichen Einfluss auf die anisotrope Kristallisation unter Scherung, so dass längere Relaxationszeiten in einer stärkeren Keimorientierung resultieren [Vleeshouwers and Meijer, 1996; Seki et al., 2002]. Die Umrechnung von Reptationszeiten in Rouse-Zeiten erfolgt mittels Gleichung 4.3 [Doi and Edwards, 1986; Larson et al., 2003] und unter Berücksichtigung des Molekulargewichts zwischen benachbarten Verschlaufungspunkten von $M_e = 5200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für isotaktischen Polypropylen [Vega et al., 2004]:

$$\lambda_R = \frac{\lambda_d \cdot M_e}{3 \cdot M_w}. \quad (4.3)$$

Anhand der Weissenberg-Zahlen aus Tabelle 4.2 wird die Moleküldeformation in Abhängigkeit von den Scherraten des CS-Profiles quantifiziert. Des Weiteren gelten die Ausführungen bei gleicher Scherratenvorgabe auch für das OSO-Protokoll.

Tabelle 4.1: Relaxations-Zeiten des nicht-modifizierten iPP und die Konvertierung in charakteristische Scherraten mit $1/\lambda_{i,j}$

| | $\lambda_{d,c}$ | $\lambda_{d,l}$ | $\lambda_{R,c}$ | $\lambda_{R,l}$ |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | s | s | s | s |
| | $4,68 \cdot 10^{-1}$ | $7,30 \cdot 10^1$ | $4,72 \cdot 10^{-3}$ | $7,37 \cdot 10^{-1}$ |
| $\dot{\gamma} [\text{s}^{-1}] \rightarrow$ | $2,14 \cdot 10^0$ | $1,37 \cdot 10^{-2}$ | $2,12 \cdot 10^2$ | $1,36 \cdot 10^0$ |

Tabelle 4.2: Weissenberg-Zahlen des nicht-modifizierten iPP in Abhängigkeit von Relaxationszeit und Scherrate

| $\dot{\gamma}$ s^{-1} | $We(\lambda_{d,c})$ | $We(\lambda_{d,l})$ | $We(\lambda_{R,c})$ | $We(\lambda_{R,l})$ |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | - | - | - | - |
| 0,01 | $4,68 \cdot 10^{-3}$ | $7,30 \cdot 10^{-1}$ | $4,72 \cdot 10^{-5}$ | $7,37 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,05 | $2,34 \cdot 10^{-2}$ | $3,65 \cdot 10^0$ | $2,36 \cdot 10^{-4}$ | $3,69 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,10 | $4,68 \cdot 10^{-2}$ | $7,30 \cdot 10^0$ | $4,72 \cdot 10^{-4}$ | $7,37 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,50 | $2,34 \cdot 10^{-1}$ | $3,65 \cdot 10^1$ | $2,36 \cdot 10^{-3}$ | $3,69 \cdot 10^{-1}$ |
| 1,00 | $4,68 \cdot 10^{-1}$ | $7,30 \cdot 10^1$ | $4,72 \cdot 10^{-3}$ | $7,37 \cdot 10^{-1}$ |
| 2,00 | $9,35 \cdot 10^{-1}$ | $1,46 \cdot 10^2$ | $9,45 \cdot 10^{-3}$ | $1,47 \cdot 10^0$ |
| 3,00 | $1,40 \cdot 10^0$ | $2,19 \cdot 10^2$ | $1,42 \cdot 10^{-2}$ | $2,21 \cdot 10^0$ |
| 5,00 | $2,34 \cdot 10^0$ | $3,65 \cdot 10^2$ | $2,36 \cdot 10^{-2}$ | $3,69 \cdot 10^0$ |

Aus der inversen charakteristischen Reptationszeit und $We_{d,c}$ folgt, dass Molekülketten durchschnittlicher Größe eine partielle Orientierung erst ab Scherraten von $\dot{\gamma} > 2 \text{ s}^{-1}$ erfahren. Für die langkettigen Anteile mit $\lambda_{d,l}$ tritt eine Orientierungsbildung schon ab $\dot{\gamma} > 0,05 \text{ s}^{-1}$ ein, so dass insgesamt eine beschleunigte Kristallisation zu erwarten ist. Die kürzeren Rouse-Zeiten setzen für eine Segmentstreckung deutlich höhere Scherraten voraus, so dass nach $\lambda_{R,c}$ beziehungsweise $We(\lambda_{R,c}) \ll 1$ für mittlere und kurze Ketten keine Streckung zu erwarten ist. Mit der längsten Rouse-Zeit kann die kritische Scherrate auf $1,36 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden.

4.3 Resultate des Continuous-Shear-Protokolls

Eine Scherdeformation mit konstanter Schergeschwindigkeit (CS) bis zur vollständigen Kristallisation der iPP/TBPMN-Systeme bildet das grundlegende Protokoll zur scherinduzierten Kristallisation. Neben der eigentlichen Kristallisation, definiert durch einen scharfen Anstieg der Viskosität η zum Zeitpunkt t^{CS} , ist für die nukleierten Proben das Verhalten des TBPMN-Netzwerkes von Bedeutung. Hierzu wurde der Beginn der konstanten Scherung (Early-Shear, ES) zunächst in einem separaten Protokoll mit einer hohen Datenrate aufgezeichnet und anschließend in die CS-Messung integriert. Der Kristallisationsbeginn ist durch eine lange Anlaufphase gekennzeichnet und der Funktionsverlauf vor und nach dem Phasenübergang (dem Viskositätsanstieg) wurde durch Sekanten angenähert. Die Induktionszeit t^{CS} definiert sich anschließend über den Schnittpunkt beider Geraden.

Abbildung 4.5 zeigt die Viskositätsfunktion des nicht-modifizierten Polypropylen für Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 3,0 \text{ s}^{-1}$. Dabei kann die niedrigste Scherratenvorgabe als ruheähnlicher Zustand (quiescent state) betrachtet werden, während mit $\dot{\gamma} = 3,0 \text{ s}^{-1}$ das obere Limit der experimentellen Zuverlässigkeit im gegebenen Versuchsaufbau erreicht wird. Nach Scherbeginn erfolgt der Viskositätsaufbau als Reaktion auf die Deformation aus dem Ruhezustand im Bereich von 10^{-2} s bis 10^0 s (viskoelastischer Anlauf). Dabei bedingt die Rheometerträgheit einen systematisch auftretenden Viskositätsabfall bei $t = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}$. Anschließend werden über die Messzeit für die Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ konstante Viskositätswerte im Quasi-Newtonschen Zustand gemessen (Tabelle 4.3). Deformationsraten über $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ liegen im Bereich der Scherverdünnung, so dass nach dem viskoelastischen Anlauf und einem konstanten η -Intervall mit zunehmender Scherrate das strukturviskose Verhalten zu einem Minimum im Viskositätsverlauf führt. Der Scherrateneinfluss nach Monasse [1995] zeigt sich in einer deutlichen Reduktion der Induktionszeit bis zur Kristallisation (Tabelle 4.3).

Unter Verwendung von 0,3 wt% TBPMN (Abbildung 4.6) ist im Anfangsbereich der Messung bis zum Zeitpunkt $t = 3 \text{ s}$ für Scherraten bis $0,10 \text{ s}^{-1}$ ein vergleichbarer Viskositätsaufbau zum nicht-nukleierten iPP zu verzeichnen. Anschließend erfolgt die TBPMN-Netzwerkbildung mit einer Zunahme der Viskosität um bis zu zwei Größenordnung. Mit fortlaufender Scherung orientieren sich die Sorbitol-Fibrillen dann zur Strömungsrichtung, wodurch es zu einer Viskositätsabnahme, jedoch nicht

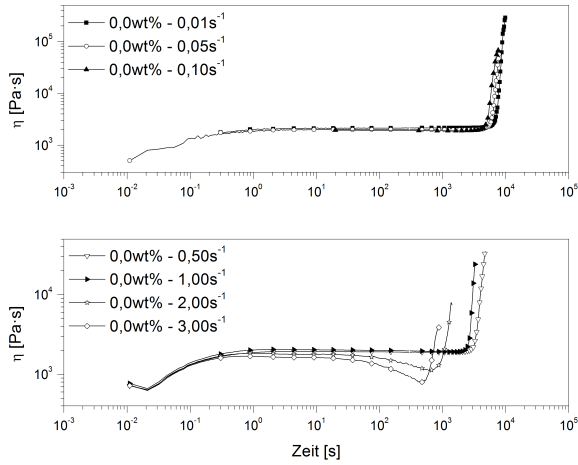


Abbildung 4.5: CS-Protokoll für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 3,0 \text{ s}^{-1}$ des nicht-nukleierten Polypropylenes

Tabelle 4.3: Kennwerte der scherinduzierten Kristallisation von reinem iPP im CS-Protokoll

| $\dot{\gamma}$ -Vorgabe s^{-1} | $\eta^{konst.}$ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ | t^{CS} s |
|--|---|------------------------|
| 0,01 | 2144,74 | 8427 |
| 0,05 | 2001,33 | 6899 |
| 0,10 | 1920,22 | 5911 |
| 0,50 | 1912,11 | 3897 |
| 1,00 | 1983,45 | 2843 |
| 2,00 | - | 1199 |
| 3,00 | - | 656 |

zu einer vollständigen Strukturzerstörung bis auf das konstante Viskositätsniveau, kommt. Im Fall kleiner Scherraten mit $\dot{\gamma} \leq 0,05 \text{ s}^{-1}$ erfolgt die Bildung eines zweiten Dilatanzmaximums im Vorfeld der primären Polymerkristallisation. Auf Grund der hohen Gesamtdeformation für kleine Scherraten lässt sich eine weitere Strukturierung des TBPMN-Netzwerkes vermuten, die sich mit zunehmender Scherrate zu kürzeren Zeiten verschiebt. Ab einer konstanten Scherung mit $\dot{\gamma} \leq 0,10 \text{ s}^{-1}$ erfolgt die Polymerkristallisation direkt im Anschluss an die zweite Strukturausprägung, so dass sich dies in einer längeren Induktionsphase widerspiegelt. Mit einer weiteren Erhöhung der Scherrate wird ab $\dot{\gamma} = 0,50 \text{ s}^{-1}$ die Bildung eines TBPMN-Netzwerkes mit weit reichenden Wechselwirkungen und einem deutlichen Viskositätsanstieg unterdrückt. Die Viskositätsfunktion bei $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ verläuft äquivalent zum Quasi-Newtonschen Plateau. Hierbei wirkt die höhere Scherrate dem Aufbau einer zusammenhängenden TBPMN-Struktur entgegen, so dass kein Viskositätsanstieg auftritt. Das Probensystem zeigt demzufolge einen vergleichbaren Viskositätsverlauf zum reinen iPP mit einer deutlichen Reduktion in der Kristallisationszeit. Im direkten Vergleich mit dem nicht-modifizierten System ist eine Stabilisierung der Polymerschmelze durch TBPMN-Fibrillen nachweisbar, welche reproduzierbare Untersuchungen oberhalb von $\dot{\gamma} \leq 3,00 \text{ s}^{-1}$ gestatten. Dabei durchläuft die Viskositätsfunktion im Anschluss an eine Quasi-Newtonsche Zwischenphase nach 20 s ein strukturviskoses Minimum, um letztendlich mit einem scharfen Viskositätsanstieg vollständig zu kristallisieren.

Untersuchungen zur Ausscheidungsdynamik haben gezeigt, dass eine Scherratenabhängigkeit der Ausscheidungstemperatur nicht nachweisbar ist. Für 0,3 wt% TBPMN liegt die gemessene Umwandlungstemperatur (siehe Abbildung 3.2) mit $146,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb der Messtemperatur von $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Somit werden erst im Verlauf der scherinduzierten Kristallisationsmessung TBPMN-Fibrillen gebildet. Diese liegen mit zunehmender Scherrate ab $\dot{\gamma} = 0,50 \text{ s}^{-1}$ als delokalisierte Nukleierungsflächen in der Polymerschmelze vor und führen daher nicht als Netzwerkstruktur zu einem Dilatanzbereich. Bei 0,3 wt% zeigen die Daten, dass selbst niedrige TBPMN-Konzentrationen eine Abnahme der Kristallisationszeiten bewirken, die mit einer Zunahme der Scherratenvorgabe weiter reduziert werden (Abbildung 4.11).

Aus den Abbildungen 4.7 für $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und 4.8 für $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ wird deutlich, dass in den frühen Stadien der konstanten Scherdeformation eine Verschiebung der Anfangsviskositäten mit zunehmendem TBPMN-Gehalt zu höheren Werten statt-

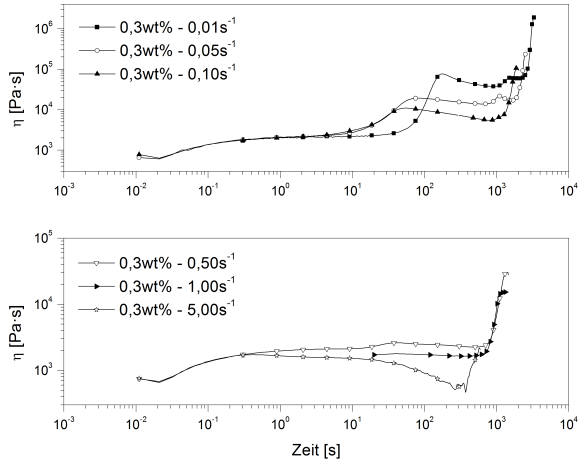


Abbildung 4.6: CS-Protokoll des nukleierten Polypropylens mit 0,3 wt% für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$

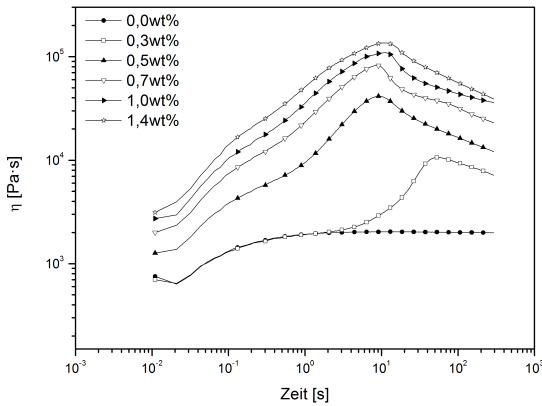


Abbildung 4.7: Überblick zum η -Aufbau im ES-Protokoll der iPP/TBPMN-Systeme mit einer Scherratenvorgabe von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$

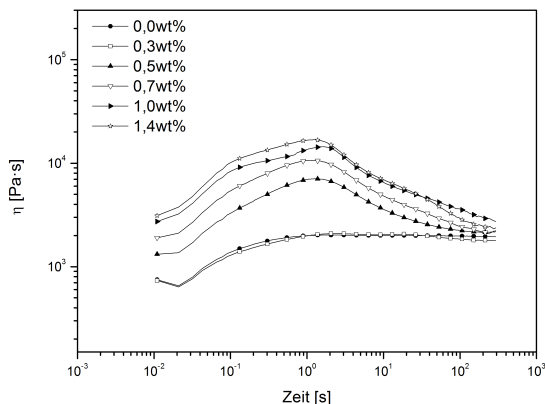


Abbildung 4.8: Überblick zum η -Aufbau im ES-Protokoll der iPP/TBPMN-Systeme mit einer Scherratenvorgabe von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

findet. Zusätzlich bewirkt die Konzentrationserhöhung ein komplexes Strukturverhalten, welches bei steigender Scherrate einen Übergang zum konstanten Viskositätsverlauf, vergleichbar zum Probensystem mit 0,3 wt% TBPMN, verhindert. Insgesamt bilden sich während der ES-Messungen zusammenhängende Sorbitol-Strukturen und führen zu einem überproportionalen Viskositätsanstieg. Mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ liegt die Scherrate unterhalb des Grenzwertes zur Netzwerkorientierung, während eine Scherung mit $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ zu einem schwächeren Dilatanzeffekt beziehungsweise zu einem stärkeren Strukturabbau führt. Eine niedrige Scherratenvorgabe von $0,10 \text{ s}^{-1}$ im Intervall von 10^{-1} s bis 10^1 s resultiert nach Gleichung 4.1 in einer geringen Gesamtdeformation und in zwei Aufbaustadien der TBPMN-Struktur. Hieraus lässt sich vermuten, dass mit steigender Gesamtdeformation eine Elastizitätsgrenze des Fibrillen-Netzwerkes überschritten wird und eine Orientierung mit anschließendem Strukturzusammenbruch stattfindet.

In einem ersten Stadium erfolgt die TBPMN-Ausscheidung in einem dreidimensionalen Gelnetzwerk, dessen konzentrationsabhängige Wachstumsrate in Übereinstimmung mit den Resultaten aus Kapitel 3.4 bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ kon-

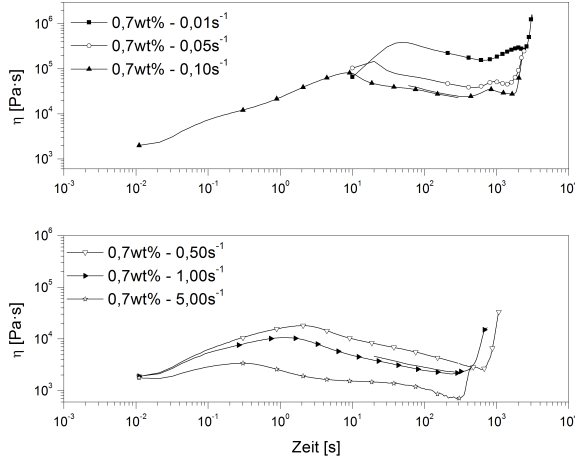


Abbildung 4.9: CS-Protokoll des nukleierten Polypropylen mit 0,7 wt% für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$

stant ist. Allen nukleierten Systemen liegt zunächst der gleiche Mechanismus für den Strukturaufbau zugrunde. Dieses Verhalten zeigt sich für TBPMN-Konzentrationen ab 0,5 wt% anhand des vergleichbaren Viskositätsanstiegs im Intervall von 10^{-1} s bis 10^0 s unabhängig von der Scherrate. Mit zunehmender Scherzeit wird entsprechend den Probenzusammensetzungen vermehrt Sorbitol ausgeschieden und bewirkt ein Dickenwachstum der Fibrillen. Als Folge dessen wächst die Stabilität des gesamten Netzwerkes. Eine zunehmende Gesamtdeformation induzierte lokale Orientierungen im sich ausbildenden TBPMN-Netzwerk, so dass der Viskositätsaufbau anschließend abnimmt. Das Strukturversagen setzt konzentrationspezifisch für $\dot{\gamma} \leq 0,10 \text{ s}^{-1}$ ab 9,6 s und für $\dot{\gamma} \leq 1,00 \text{ s}^{-1}$ ab 1,4 s ein.

Die Kristallisationscharakteristik für eine steigende TBPMN-Konzentration ist exemplarisch für 0,7 wt% und 1,4 wt% in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt. Ausgehend von den bisherigen Ausführungen zum Anlaufverhalten erfolgt die Bildung eines Sorbitol-Netzwerkes, welches mit steigender Deformationszeit in Fließrichtung orientiert wird [Balzano et al., 2008a] und zu einem Minimum in der Viskositätsfunktion führt. Bis zu einer Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ erfolgt trotz ei-

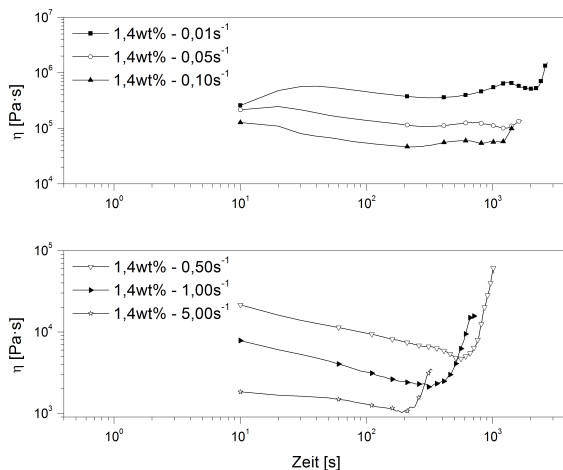


Abbildung 4.10: CS-Protokoll des nukleierten Polypropylen mit 1,4 wt% für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$

ner Verdopplung der TBPMN-Konzentration von 0,3 wt% auf 0,7 wt% ein zweiter Strukturaufbau vor der eigentlichen Kristallisationsphase. Mit einer weiteren Konzentrationssteigerung auf 1,4 wt% und der damit verbundenen Fibrillenverdickung erhöhen sich Gelsteifigkeit und Gelrelaxationszeit, so dass eine isotrope Restrukturierung nicht vor der Polymerkristallisation stattfindet. Die lokalen Netzwerkorientierungen werden beibehalten und wirken auf Grund der epitaktischen Wechselwirkungen mit Polypropylen äquivalent zu orientierten Kettensegmenten mit einer gesteigerten Keimdichte. Eine Deformation mit Scherraten ab $0,5 \text{ s}^{-1}$ führt bei zunehmendem TBPMN-Gehalt zu einem einstufigen Strukturabbau, der mit steigenden Scherraten ab $1,0 \text{ s}^{-1}$ durch den strukturviskosen Viskositätsabfall des Matrixpolymers überlagert wird. Dennoch ist mit steigendem TBPMN-Gehalt und mit zunehmender Scherrate eine deutliche Reduktion in den Kristallisationszeiten zu verzeichnen.

Eine Gegenüberstellung der Induktionszeiten t^{CS} als Funktionen der Scherrate ermöglichen Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 sowie Abbildung 4.13 als Funktion des TBPMN-Gehaltes. Die einfach-logarithmische Darstellung der Induktionszei-

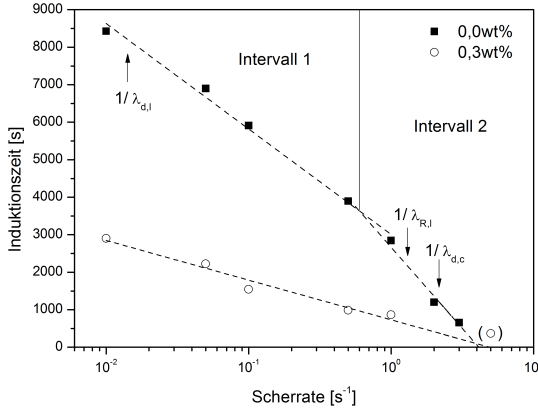


Abbildung 4.11: Zusammenfassung der Induktionszeiten t^{CS} für 0,0 wt% und 0,3 wt% TBPMN als Funktion der Scherrate

ten für 0,0 wt% und 0,3 wt% in Abbildung 4.11 liefert einen linearen Verlauf und lässt eine exponentielle Abnahme mit zunehmender Scherrate $\dot{\gamma}$ erkennen. Für den Schnittpunkt von Abszisse und Induktionszeitfunktion bei einer kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_0$ ergibt sich der folgende Ansatz:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot \exp\left(-\frac{t^{CS}}{t_0^{CS}}\right), \quad (4.4)$$

beziehungsweise für die Induktionszeit als Funktion der Scherrate,

$$t^{CS} = -t_0^{CS} \cdot \ln\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right). \quad (4.5)$$

Aus dem Übergang $\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_0$ folgt dann der Abszissenschnittpunkt mit $t^{CS} = 0$. Mathematische Umformungen erzielen einen linearisierten Ausdruck von Gleichung 4.5:

$$t^{CS} = -t_0^{CS} \cdot \ln(\dot{\gamma}) + t_0^{CS} \cdot \ln(\dot{\gamma}_0). \quad (4.6)$$

Tabelle 4.4: Fit-Parameter zum Scherrateneinfluss auf die Induktionszeiten von iPP/-TBPMN-Systemen im CS-Protokoll; *für reines iPP ist Intervall 2 relevant

| TBPMN-Gehalt wt% | t_0^{CS} s | $\dot{\gamma}_0$ s^{-1} |
|---------------------|-----------------|------------------------------|
| 0,0* | 1881 | 4,1 |
| 0,3 | 459 | 4,9 |
| 0,5 | 504 | 3,1 |
| 0,7 | 485 | 3,4 |
| 1,0 | 385 | 3,9 |
| 1,4 | 377 | 3,2 |

Mit den Parametern t_0^{CS} für die Steigung und $t_0^{CS} \cdot \ln(\dot{\gamma}_0)$ für die Verschiebung (Tabelle 4.4) kann die Abnahme der Induktionszeit vollständig im Bereich der exponentiellen Abhängigkeit beschrieben werden.

Der Verlauf in Abbildung 4.11 weist für nicht-modifiziertes iPP eine deutliche Abnahme der Induktionszeit mit zunehmender Scherrate auf. In Folge dessen lassen sich mittels der Fit-Routine zwei Bereiche identifizieren. Mit einer Erhöhung der Scherrate von $0,01 s^{-1}$ bis $1,00 s^{-1}$ um den Faktor 100 wird die Induktionszeit in Intervall 1 halbiert. Die Scherratenzunahme um den Faktor 6 von $0,50 s^{-1}$ auf $3,00 s^{-1}$ bewirkt stattdessen in Intervall 2 eine Induktionszeitabnahme auf $1/6$ des Endwertes aus Intervall I. Unter Berücksichtigung der mathematischen Approximation kann der Übergang beider Kristallisationsdomänen für das vorliegende iPP auf eine Scherrate von $\dot{\gamma} \approx 0,6 s^{-1}$ bestimmt werden und liegt um den Faktor 2 unterhalb der inversen, längsten Rouse-Zeit mit $1/\lambda_{R,I} = 1,36 s^{-1}$. Nach den Ausführungen zur Weissenberg-Zahl und den scherinduzierten Kristallisationsbereichen (Kapitel 4.2.1; Housmans et al. [2009]) sind im ersten Intervall eine beschleunigte Kristallisation auf Grund der Zunahme an punktförmigen Keimen und im Resultat eine isotrope Morphologie zu erwarten. Ein Übergang zu orientierten Keimen findet in der Region von $\dot{\gamma} \approx 1/\lambda_{R,I}$ statt, jedoch führen der geringe Anteil an langen Ketten und die kurze, charakteristische Reptationszeit zu einem breiten Übergangsbereich. Somit dominieren isotrope Strukturen mit geringen Orientierungen bis $\dot{\gamma} \rightarrow 1/\lambda_{d,c}$, während für signifikante Orientierungseffekte im mittleren Molmasenbereich Scherraten ab $\dot{\gamma} > 2 s^{-1}$ notwendig sind. Eine Segmentstreckung erfolgt unter diesen Gesichtspunkten erst ab $\dot{\gamma} > 200 s^{-1}$.

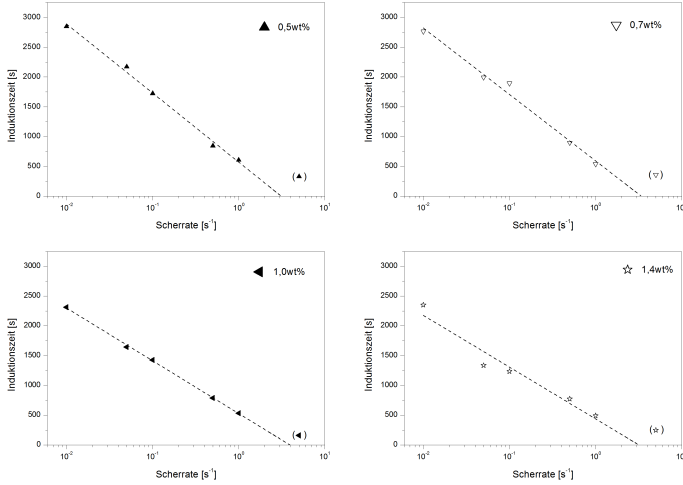


Abbildung 4.12: Zusammenfassung der Induktionszeiten t^{CS} der iPP/TBPMN-Systeme von 0,5 wt% bis 1,4 wt% TBPMN als Funktion der Scherrate

Die Nukleierung des Polypropylens mit 0,3 wt% TBPMN bewirkt bei minimaler Scherratenvorgabe von $\dot{\gamma} \geq 0,01 \text{ s}^{-1}$ eine deutliche Reduktion der Induktionszeit auf 1/3 des Ausgangswertes. Im Intervall von $0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $1,00 \text{ s}^{-1}$ kann der Kristallisationsbeginn durch eine einzelne Funktion nach Gleichung 4.6 dargestellt werden, während durch höhere Scherraten Änderungen im dominierenden Kristallisationsmechanismus auftreten. Ein Vergleich des zweiten Kristallisationsintervalls des nicht-modifizierten iPPs mit dem 0,3 wt%-System für das Intervall von $0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $1,00 \text{ s}^{-1}$ zeigt eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Induktionszeiten. Diese sind in Abbildung 4.12 für die verbleibenden iPP/TBPMN-Proben dargestellt.

Bei zunehmendem TBPMN-Gehalt findet eine weitere Senkung der Induktionszeiten statt, die im Scherratenbereich von $0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $1,00 \text{ s}^{-1}$ jeweils durch eine Fit-Funktion nach Gleichung 4.6 beschrieben werden können. In Analogie zum Probensystem mit 0,3 wt% ergibt sich für alle nukleierten Materialsysteme im Intervall von $1,00 \text{ s}^{-1}$ zu $5,00 \text{ s}^{-1}$ eine Änderung im Kristallisationsmechanismus, des-

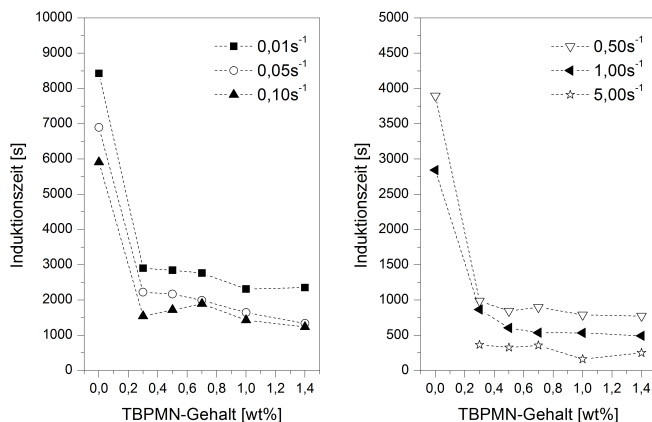


Abbildung 4.13: Zusammenfassung der Induktionszeiten t^{CS} unter konstanter Scherung als Funktion der TBPMN-Konzentration

sen Verlauf mit besserer Übereinstimmung einem Potenzverhalten folgt. Die negative Steigung (Tabelle 4.4) im ersten Induktionsintervall liegt für alle TBPMN-Konzentrationen in der gleichen Größenordnung und hat mit zunehmendem Gehalt ab 0,5 wt% eine sinkende Tendenz. Als Folge dessen lassen sich für die Abszissenschnittpunkte, γ_0 , Werte zwischen 3 s^{-1} und 4 s^{-1} berechnen, die in Bezug zur Molekülorientierung um den Faktor 1,5 – 2 über der inversen, charakteristischen Reptationszeit liegen. Der niedrigste TBPMN-Gehalt mit 0,3 wt% markiert einen Wechsel in der Kristallisationsdynamik, so dass eine Sättigungskonzentration erreicht und die Kristallisationsdynamik Sorbitol-unabhängig wird. Somit hat die vorgegebene Scherrate ab einer Grenzkonzentration einen dominierenden Einfluss auf die resultierenden Induktionszeiten. Diese sind als Funktion der Nukleierungsmittelkonzentration in Abbildung 4.13 dargestellt. Wie zuvor geschildert zeigt sich die Effektivität von TBPMN als Nukleierungsmittel in einer drastischen Induktionszeitverkürzung bereits bei geringen Zugaben von 0,3 wt%. Die anschließende Konzentrationserhöhung auf $c \geq 0,3 \text{ wt\%}$ führt gemittelt zu einer geringeren Kristallisationsbeschleunigung durch zusätzliche Nukleierungsflächen, jedoch zu einer

Fibrillenverdickung und zu einer stabileren Gelstruktur. Ein annähernd stationäres Niveau tritt mit zunehmendem TBPMN-Gehalt auf, welches mit einer Sättigung an punktförmigen Keimen assoziiert werden kann [Housmans et al., 2009]. Im Vergleich mit den berechneten Weissenberg-Zahlen, deren Bezug sich im Übergangsverhalten der Kristallisationskinetik mit den iPP/TBPMN-Proben zeigt (Abbildung 4.12), muss der elastische TBPMN-Einfluss mit $\dot{\gamma} = 1/\lambda_{d,c}$ überschritten werden. Aus dem Effektivitätsvergleich von Deformationsgeschwindigkeit und Additivgehalt auf die Kristallisationsneigung folgt für höhere Scherraten eine bessere Wirksamkeit.

4.4 Resultate des Step-Shear-Protokolls

Das Janeschitz-Kriegl-Protokoll und dessen Erweiterung um eine anfängliche oszillatorische Deformation (Step-Shear-Protokoll) ermöglichen eine differenzierte Betrachtung der Einflussgrößen Scherzeit, Scherrate und Scherdeformation auf das Kristallisationsverhalten bei $T = 150\text{ °C}$. Im Verlauf der Scherstufe werden das nicht-nukleierte iPP und die TBPMN-Systeme einer definierten Scherdeformation nach Tabelle 4.5 unterworfen. Der anschließende Oszillationsschritt im Bereich der linear-viskoelastische Deformation mit $\omega = 1\text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma_0 = 1\text{ %}$ dient der Analyse der induzierten Kristallisation. Das Referenzsystem, bestehend aus dem nicht-modifizierten Polypropylen, wurde mit dem Scherprotokoll Nr. 5 belastet.

Tabelle 4.5: Parameterkombinationen im OSO-Protokoll

| Nr. | $\dot{\gamma}$ -Vorgabe | Scherzeit | Scherdeformation |
|-----|-------------------------|-----------|------------------|
| - | s^{-1} | s | - |
| 1 | 0,1 | 600 | 60 |
| 2 | 0,1 | 60 | 6 |
| 3 | 1,0 | 600 | 600 |
| 4 | 1,0 | 60 | 60 |
| 5 | 1,0 | 6 | 6 |

Die Daten in Abbildung 4.14 zeigen einen nahezu konstante Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls G' beziehungsweise G'' von reinem iPP über eine Dokumentationsdauer von 50 min ohne Kristallisationsneigung. Die Induktionszeit wurde im Profil unter konstanter Scherung t^{CS} mit $\dot{\gamma} = 1,0\text{ s}^{-1}$ auf einen Wert von 2843 s bestimmt (Tabelle 4.3). Für eine signifikante Keimbildungsrate bei $T = T_c + 30\text{ °C}$

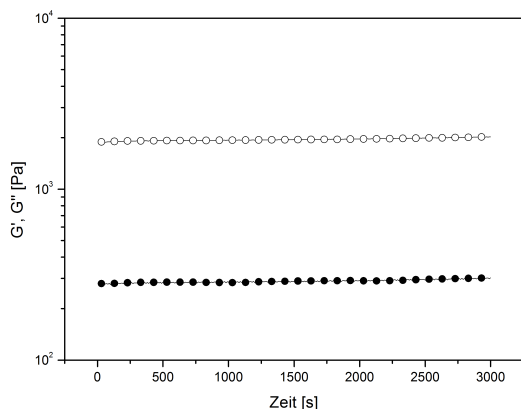


Abbildung 4.14: Linear-viskoelastischer Oszillationsverlauf des Polypropylens nach einer konstanten Scherstufe von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ für 600 s; ● Speichermodul, ○ Verlustmodul

ist demnach eine längere Scherzeit beziehungsweise eine höhere Scherrate nötig, da eine Scherdeformation von 600 nach Abbildung 4.5 im Newtonschen Intervall des CS-Versuchsprotokolls liegt. Koscher and Fulchiron [2002] verwendeten für Untersuchungen zur induzierten Kristallisation im Janeschitz-Kriegl-Protokoll Scherstufen mit kürzeren Intervallen und höheren Scherraten bei einer Unterkühlung auf $T = T_c + 10 \text{ °C}$. Für OSO-Versuche an nicht-modifiziertem iPP nach Tabelle 4.5 ist davon auszugehen, dass bei geringeren Scherparametern keine Kristallisation einsetzt. Die Berechnungen von $We(\lambda_{d,c}) < 1$ in Abschnitt 4.2.1 ergibt eine erhöhte Keimbildung sowie einen stationären Strömungszustand, wodurch die gebildeten Kristallisationskeime nicht stabil sind und sich im Detektionsschritt auflösen (LVE-Bereich).

Zur repräsentativen Bestimmung der Induktionszeit t^{OSO} wurde der komplexe Modul $|G^*|$ für alle nukleierten Systeme auf dessen Minimum nach dem Scherintervall normiert und als Schwellenwert eine Abweichung von 5 % im monoton steigenden $|G^*|$ -Verlauf definiert. Auf Grund der hohen Kristallisationsrate im Zu-

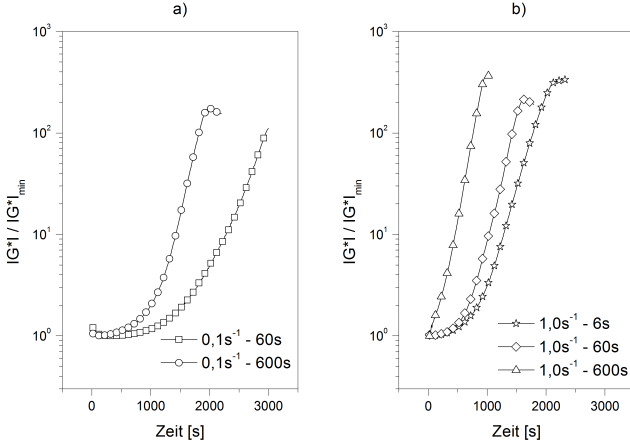


Abbildung 4.15: Strukturentwicklung im OSO-Protokoll des nukleierten Polypropylens mit 0,3 wt% TBPMN für verschiedene Scherratenvorgaben; a) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

sammenhang mit dem Nukleierungsmittel TBPMN und der damit einhergehenden Volumenschrumpfung ergibt sich ein zunehmend unstetiger Verlauf nach Abschluss der Kristallisationsmessung. Somit ist die Datenpräsentation auf einen kurzen Bereich nach dem Übergang in die elastische Deformation ($|G_{max}^*|$ -Plateau) begrenzt.

In Abbildung 4.15 ist der normierte Funktionsverlauf für 0,3 wt% in Abhängigkeit vom initiierten Belastungsprofil dargestellt. Nach einer Anlaufphase durch den Übergang einer konstanten Scherung in eine oszillatorische Deformation stellt sich das Normierungsminimum nach Abklingen der längsten Relaxationszeiten (Tabelle 4.1) im Verlauf von $t < 100 \text{ s}$ des oszillatorischen Intervalls ein. Mit zunehmender Scherzeit wird bei konstanter Scherrate von a) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ beziehungsweise b) $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ die Induktionszeit reduziert. Eine Verschiebung entlang der Zeitachse impliziert eine höhere Keimdichte bei gleich bleibender Morphologie, während die Zunahme im $|G^*|$ -Anstieg einen Wechsel im Kristallwachstum als Ursache hat [Housmans et al., 2009]. Dabei übt die Scherrate bei gleicher Scherdeformation einen stärkeren Effekt auf die Reduktion von t^{OSO} zu kürzeren Zeiten aus, als eine längere

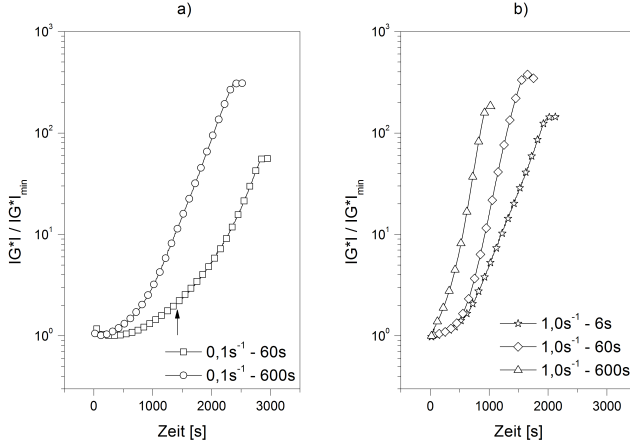


Abbildung 4.16: Strukturentwicklung im OSO-Protokoll des nukleierten Polypropylens mit 0,5 wt% TBPMN für verschiedene Scherratenvorgaben; a) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$; $\uparrow \equiv$ Übergang zu mehrstufiger Erstarrung

Scherzeit. Für die resultierenden Sphärolithmorphologien ergeben sich bei steigender Gesamtdeformation eine feinere Verteilung sowie ein Übergang zu orientierten Strukturen. Herausragend ist, dass bei einer geringen Nukleierungsmittelkonzentration von 0,3 wt% selbst mit dem niedrigsten Belastungsprofil eine deutliche Verbesserung der Kristallisationseigenschaften im Vergleich zum nicht-modifizierten iPP erzielt wird (siehe Abbildung 4.14). Im OSO-Profil Nr. 3 ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$; $t_s = 600 \text{ s}$) werden durch die Nukleierung bereits in der Scherstufe hohe Keimdichten in der Schmelze erzeugt, so dass der Kristallisationsbeginn mit der Induktionszeit t^{OSO} im Verlauf der Scherung erfolgt.

Mit einer Erhöhung der Nukleierungsmittelkonzentration auf 0,5 wt% lässt sich eine weitere Reduktion der Induktionszeiten, vor allem für geringe Scherraten, erzielen (Abbildung 4.16a). Der prinzipielle $|G^*|$ -Verlauf zeigt im Vergleich mit dem 0,3 wt%-System eine äquivalente Charakteristik, dennoch lässt sich für die Scherstufe mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und 60 s ein Übergang von einer einstufigen Erstarrung mit einem exponentiellen Verhalten zu einem mehrstufigen Prozess dokumentie-

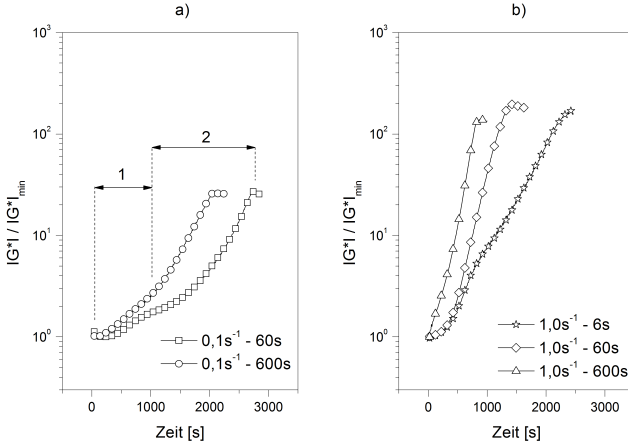


Abbildung 4.17: Strukturentwicklung im OSO-Protokoll des nukleierten Polypropylens mit 0,7 wt% TBPMN für verschiedene Scherratenvorgaben; a) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

ren (\uparrow –Position). Im Anschluss an die erste Kristallisationsphase bis 1400 s folgt eine weitere Beschleunigung der Kristallisationskinetik sowie ein Angleichen des $|G^*|$ -Anstiegs an den Verlauf mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und $t_s = 600 \text{ s}$. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass die scherinduzierte Kristallisation im Profil Nr. 2 bis zum Zeitpunkt $t = 1400 \text{ s}$ stattfindet und anschließend eine deformationsunabhängige Wachstumsphase folgt.

Die Entwicklung unterschiedlicher Kristallisationsphasen im $|G^*|$ -Verlauf tritt mit steigendem TBPMN-Gehalt unabhängig von der Scherrate auf. Für einen Gehalt von 0,7 wt% TBPMN (Abbildung 4.17) verringert sich der $|G^*|$ -Anstieg im Intervall von 500 s bis 1000 s bei einer Gesamtdeformation von 6 (Protokolle Nr. 2 und Nr. 5). Untersuchungen an frühen Sorbitol-Derivaten (DBS, MDBS und DMDBS) belegen als grundlegende Charakteristik das Reorganisationsverhalten mesomorpher Gelstrukturen in eine Kristallphase [Watase et al., 1999; Fahrländer et al., 2000]. Geringe Scherraten mit $0,1 \text{ s}^{-1}$ und kurze Scherzeiten von 6 s führen zu einer überwiegend isotropen TBPMN-Verteilung, so dass bei ausreichend hohen Nu-

kleierungsmittelkonzentrationen $c \geq 0,7$ wt% die "Rekristallisation" von TBPMN zu einem sichtbaren Viskositätseffekt führt. Da die mesomorphen TBPMN-Zentren während dieses Prozesses reduziert werden, verringert sich mit fortschreitender Detektionsdauer die Rekristallisationsrate und die Kristallisation der Polymermatrix dominiert mit einem beschleunigten $|G^*|$ -Anstieg. Im Vergleich der Scherzeiten bewirkt die Erhöhung von $t_s = 60$ s auf $t_s = 600$ s bei einer konstanten Scherrate von $\dot{\gamma} \geq 0,1 \text{ s}^{-1}$ eine geringere Reorganisation. Die gesteigerte Keimdichte führt demnach zu einem stärkeren Viskositätsanstieg im Rekristallisationsintervall (Bereich 1 in Abbildung 4.17a), so dass die iPP-Kristallisation schneller erfolgt und die Modulfunktion auch in Bereich 2 stärker ansteigt. Aus Scherraten $\dot{\gamma} \geq 1,0 \text{ s}^{-1}$ resultiert ein größerer Orientierungseffekt, wodurch mit zunehmender Freier Energie die iPP-Kristallisation einsetzt und Reorganisationsprozesse des TBPMN-Netzwerkes minimiert.

In den Abbildungen 4.18 und 4.19 ist das Kristallisationsverhalten bei einer Erhöhung der TBPMN-Konzentration auf 1,0 wt% und 1,4 wt% dargestellt. Neben einer Sorbitol-Reorganisation und einer Verkürzung der Induktionszeiten tritt mit steigendem Nukleierungsmittelgehalt eine zunehmende Scherzeitabhängigkeit der Kristallisationskinetik bei Scherraten von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ auf. Nach Auswertung der Modulfunktionen wird deutlich, dass mit einer Scherzeit von 6 s beziehungsweise 60 s dem Induktionsverhalten bis zum Zeitpunkt $t \approx 500$ s der gleiche Mechanismus zu Grunde liegt und zu dem kongruenten Funktionsverlauf in der normierten Darstellung (beispielsweise in Abbildung 4.18) führt. Mit längerer Scherzeit von $t > 60$ s bewirkt der stärkere Orientierungseffekt bei gleicher TBPMN-Konzentration eine höhere Keimdichte und damit eine beschleunigte Kristallisation, die in einem weitestgehend konstanten $|G^*|$ -Anstieg resultiert. Unter der Annahme, dass ein steigender TBPMN-Gehalt das Relaxationsverhalten von iPP verlangsamt, treten für kurze Scherintervalle elastische Effekte des Fibrillennetzwerkes auf. Es folgt eine Verstärkung der Reorganisation und damit eine deutliche Verlangsamung der Kristallisationskinetik im Vergleich zum Induktionsbereich.

Die Messdaten belegen, dass eine deutliche Reduzierung der Induktionszeiten durch eine höhere Scherrate erreicht werden kann (Abbildung 4.20). Eine Steigerung der Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auf $1,0 \text{ s}^{-1}$ bewirkt bei konstanter Scherdauer von 60 s eine Verkürzung von t^{OSO} um den Faktor 3,8. Im Gegensatz dazu führt eine Scherzeit von 600 s mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ zu einer t^{OSO} -Abnahme um den Faktor 2,4 bezogen auf

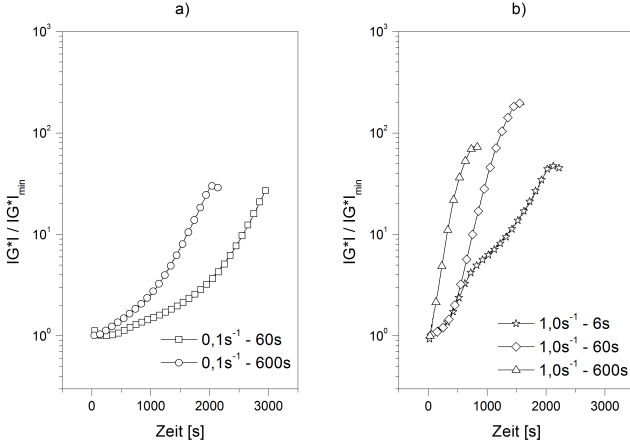


Abbildung 4.18: Strukturentwicklung im OSO-Protokoll des nukleierten Polypropylens mit 1,0 wt% TBPMN für verschiedene Scherratenvorgaben; a) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

eine Referenzdauer von 60 s. Die Auswirkung einer Scherzeiterhöhung von 6 s auf 60 s für das Induktionsverhalten bei $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ ist mit einer t^{OSO} -Verringerung um den Faktor 1,2 gering. Unter Berücksichtigung konstanter Scherdeformationen von $\gamma = 6$ (●, ▲) und $\gamma = 60$ (○, △) zeigt sich, dass mit steigender Deformation zunächst eine Abnahme der Induktionszeiten eintritt. Aus einer differenzierten Betrachtung der Einflüsse von Scherrate und Scherzeit folgt, dass mit einer Scherratensteigerung eine signifikante Optimierung der Keimbildungsphase möglich ist. Wie die Auswertung der Induktionszeiten t^{CS} bei Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit ergeben haben, beginnt eine Keimbildung der iPP/TBPMN-Systeme mit $\dot{\gamma} > 1,0 \text{ s}^{-1}$ und $t_s = 600 \text{ s}$ bereits im Verlauf des Scherintervalls. Als Folge dessen können für das Belastungsprofil Nr. 3 keine vergleichenden Daten zur Auswertung des Kristallisationsbeginns gewonnen werden.

Aus der Entwicklung der Induktionszeiten t^{OSO} wird deutlich, dass diese in Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt c und der jeweiligen Scherstufe mit einem Potenzansatz beschrieben werden können:

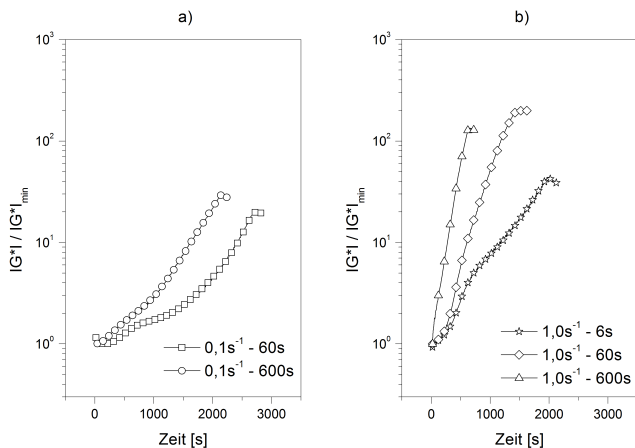


Abbildung 4.19: Strukturentwicklung im OSO-Protokoll des nukleierten Polypropylens mit 1,4 wt% TBPMN für verschiedene Scherratenvorgaben; a) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

$$t^{OSO} = A \cdot c^{-n}. \quad (4.7)$$

Die Parameter A und n sind in Tabelle 4.6 aufgeführt und es zeigt sich, dass auf Grund der näherungsweisen Übereinstimmung des Exponenten n der Keimbildungsmechanismus in der Induktionsphase nicht kinematisch, sondern morphologisch bestimmt ist.

Um eine vergleichende Analyse der Induktionszeiten unter konstanter (CS) und unter zeitlich begrenzter Scherung (OSO) zu gewährleisten, wurden die Induktionszeiten t^{CS} für $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ nach der Methode der 5 %igen Abweichung zum lokalen Minimum neu bestimmt. Eine exakte Wiedergabe des qualitativen t^{CS} -Verlaufs ist dabei gewährleistet. Anhand der Daten in Abbildung 4.20 stellt sich heraus, dass die Induktionszeiten unter konstanter Scherung deutlich über denen der Kurzzeitbelastung liegen. Weiterhin ist eine Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt erst mit zunehmender Scherrate vorhanden. Die Berechnung einer mittleren Induktionszeit $\overline{t^{CS}}$ ermöglicht eine Abschätzung der aufgebracht

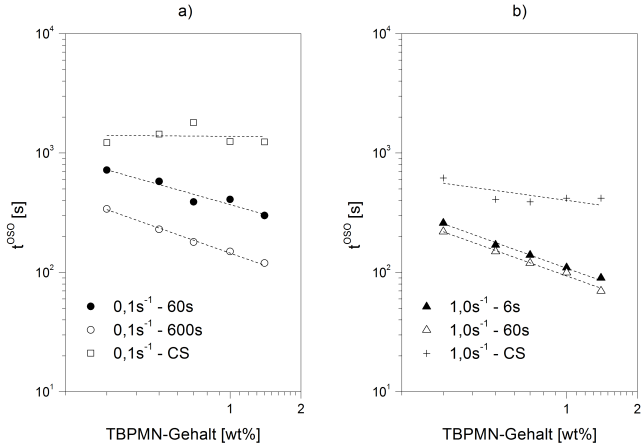


Abbildung 4.20: Konzentrationsabhängigkeit der Induktionszeiten t^{OSO} für $\gamma = 6 \rightarrow \bullet, \blacktriangle$ und $\gamma = 60 \rightarrow \circ, \triangle$; Vergleich mit den Induktionszeiten t^{CS} aus dem Continuous-Shear-Protokoll

Tabelle 4.6: Fit-Parameter zum Potenzcharakter der Induktionszeiten von iPP/TBPMN-Systemen im OSO-Protokoll

| Profil-Nr. | Profil-Abkürzung | Koeffizient - A | Exponent - n |
|------------|------------------|-----------------|--------------|
| 1 | 0,1-600 | 145,4 | 0,70 |
| 2 | 0,1-60 | 370,7 | 0,56 |
| 4 | 1,0-60 | 93,7 | 0,71 |
| 5 | 1,0-6 | 108,7 | 0,71 |

Tabelle 4.7: Fit-Parameter zum Potenzcharakter der Induktionszeiten von iPP/TBPMN-Systemen im CS-Protokoll

| $\dot{\gamma}$ s ⁻¹ | $\overline{t^{CS}}$ s | γ^{CS} - | Koeffizient - A - | Exponent - n - |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|
| 0,1 | 1390 | 139 | 1383,5 | 0,01 |
| 1,0 | 452 | 452 | 401,9 | 0,27 |

Scherdeformation bis zum detektierten Kristallisationsbeginn (Tabelle 4.7). Ferner ist ein Vergleich des Keimbildungsmechanismus von Continuous-Shear- und Step-Shear-Protokoll nach Gleichung 4.7 möglich. Die sich ergebenden Gesamtdeformationen unter konstanter Scherung liegen um die Faktoren 2,2 beziehungsweise 7,5 über den höchsten Deformationen im OSO-Profil. Daraus folgt, dass eine Reduktion der Induktionszeiten nicht über eine Steigerung der Gesamtdeformation auf Grundlage einer längeren Scherdauer realisierbar ist. Im zeitlichen Viskositätsverlauf (Kapitel 4.3) treten mit steigendem TBPMN-Gehalt Effekte hervor, die einem Auf- und Abbau des Sorbitol-Netzwerkes zugeordnet werden können. Die lokale Orientierung verhält sich direkt proportional zur Scherrate und indirekt proportional zur Scherdauer, da mit einer langen Scherdauer Reorganisationsprozesse des TBPMN, insbesondere bei geringen Scherraten, wahrscheinlich werden.

Nach den Untersuchungen von Lipp et al. [2006] nimmt mit steigendem TBPMN-Gehalt der Anteil an einzelnen Fibrillen sowie an Fibrillenbündeln zu. In erster Annäherung kann die Sorbitol-Morphologie durch eine zylindrische Geometrie mit dem Volumen V_{cy} und der Oberfläche A_{cy} beschrieben werden:

$$V_{cy}(r,l) = \pi r^2 \cdot l. \quad (4.8)$$

$$A_{cy}(r,l) = 2\pi(r^2 + r \cdot l). \quad (4.9)$$

Bei einer Temperatur von 150 °C und einer TBPMN-Konzentration im Intervall der flüssig-fest Phasenumwandlung scheidet sich das Sorbitol-Derivat vollständig aus der Polypropylenschmelze aus. Unter der Annahme eines isotropen Wachstums über die Gesamtzahl der TBPMN-Strukturen ergeben sich folgende Proportionalitäten zum Sorbitol-Gehalt c :

$$r \propto r_0 \cdot c^{1/3}. \quad (4.10)$$

$$l \propto l_0 \cdot c^{1/3}. \quad (4.11)$$

$$V_{cy} \propto c^1. \quad (4.12)$$

$$A_{cy} \propto c^{2/3}. \quad (4.13)$$

Mit steigendem Nukleierungsmittelgehalt werden die Induktionszeiten reduziert, so dass folgende Zusammenhänge für t^{OSO} bestehen:

$$t^{OSO} \propto \frac{1}{V_{cy}} \propto c^{-1}. \quad (4.14)$$

$$t^{OSO} \propto \frac{1}{A_{cy}} \propto c^{-2/3}. \quad (4.15)$$

Mit einer Scherdeformation nach dem modifizierten Janeschitz-Kriegl-Protokoll nimmt die Induktionszeit exponentiell ab. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit verläuft der t^{OSO} -Abfall mit dem Exponenten $n = 0,6$ bis $n = 0,7$ und folgt den allgemeinen Überlegungen zum Konzentrationseinfluss auf die Induktionszeit mit einer Abhängigkeit von $n = 2/3$. Demzufolge ist eine Zunahme der TBPMN-Oberfläche und nicht des TBPMN-Volumens für die Induktionszeitabnahme maßgeblich, was mit der Annahme eines epitaktischen Aufwachsens von iPP auf TBPMN-Fibrillen übereinstimmt.

4.5 Zusammenfassung zur scherinduzierten Kristallisation

Die Auswirkungen einer Scherdeformation auf den Kristallisationsverlauf wurden in zwei konzeptionell unterschiedlichen Belastungsprofilen untersucht. Bei Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit können die Kristallisationszeiten bei Verwendung von 0,3 wt% TBPMN um den Faktor 3 gegenüber dem nicht-nukleierten iPP reduziert werden. Mit einer weiteren Steigerung der TBPMN-Konzentration ist nur noch eine minimale Abnahme in den Zeiten feststellbar, so dass die Kristallisationsdynamik TBPMN-konzentrationsunabhängig wird. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Scherrate zu einem beschleunigten Kristallisationsbeginn für alle iPP/TBPMN-Systeme. Die Scherratenabhängigkeit des nicht-modifizierten iPP zeigt zwei Bereiche, die anhand der berechneten Weissenberg-Zahlen mit dem Übergang von punktförmigen Keimen zu orientierten Kettensegmenten assoziiert werden können. Systemübergreifend wird für alle nukleierten Proben ein exponentieller Zusammenhang von Induktionszeit und Scherrate gefunden. Erst im Deformationsbereich mit Scherraten zwischen $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$ erfolgt eine Änderung im Kristallisationsmechanismus zum Potenzverhalten.

Kern der Step-Shear-Analysen ist eine kurzzeitige Scherbelastung der Proben. Hierbei kann für das nicht-nukleierte iPP keine Kristallisation nachgewiesen werden. In Analogie zu den Ergebnissen der konstanten Scherdeformation erfolgt mit dem niedrigsten TBPMN-Gehalt eine deutliche Verbesserung in der Kristallisationsneigung. Signifikante Unterschiede in der Induktionszeitentwicklung resultieren aus den verwendeten Scherprofilen, so dass eine Steigerung der Scherrate das Kristallisationsverhalten stärker beeinflusst als eine längere Scherzeit. Im Gegensatz zur geringen Konzentrationsabhängigkeit der Induktionszeiten im Continuous-Shear-Protokoll tritt im Step-Shear-Profil eine Abhängigkeit mit Potenzcharakter auf. Die Abnahme der Induktionszeiten mit steigendem TBPMN-Gehalt erfolgt bei Überschreiten einer minimalen Scherdeformation mit dem Exponenten $n \approx 0,7$.

Ausgehend von einem isotropen Wachstum der TBPMN-Strukturen zeigen geometrische Überlegungen anschließend, dass die TBPMN-Oberfläche während der Phasentrennung eine Konzentrationsabhängigkeit proportional zu $c^{2/3}$ aufweist. Da eine Abnahme der Induktionszeiten mit zunehmender Sorbitol-Oberfläche nach der Proportionalität $t^{OSO} \propto c^{-2/3}$ erfolgt, lässt sich daraus schließen, dass t^{OSO} reziprok proportional zur Nukleierungsmitteloberfläche ist.

5 Weitwinkel-Röntgenbeugung

5.1 Einleitung

Aus den Ergebnissen zur scherinduzierten Kristallisation können zwei Mechanismen hervorgehoben werden, die zum einen eine Orientierung der Polymerketten im Scherfeld und zum anderen eine beschleunigte Kristallisationskinetik beinhalten. Die thermodynamischen und rheologische Messungen der vorangegangenen Kapitel dienen der kinetischen Charakterisierung. Mittels nichtlinear-viskoelastischer Messprofile konnte dabei eine Hypothese zur Strukturentwicklung anhand des Viskositätsverlaufs aufgestellt werden. Im Gegensatz dazu bietet Ex-situ-Röntgendiffraktion einen direkten Ansatz zur morphologischen Charakterisierung in Abhängigkeit von Scherparametern und TBPMN-Konzentration.

Das Strukturverhalten von isotaktischem Polypropylen wird seit vielen Jahren über einen weiten Deformations- und Temperaturbereich untersucht. Moitzi and Skalicky [1993] analysierten in einem In-situ-Aufbau mittels Synchrotronstrahlung das Kristallisationsverhalten von Polypropylen in einem Extensiometer. Die erzielten Resultate zum Scherrateneinfluss bestätigen eine beschleunigte Kristallisation für kurze Scherzeiten von wenigen Sekunden bei Scherraten bis zu 40 s^{-1} . Weiterführende, zeitaufgelöste In-situ-Untersuchungen zu den Anfangsstadien der Kristallisation zeigen, dass die Halbwertsbreiten (Full Width at Half Maximum, *FWHM*) von *Parent*- und *Daughter*-Peaks keine zeitliche Änderung im Deformationsverlauf erfahren. Die Orientierungsverteilung der Kristallite wird in den ersten 12 s gebildet [Kumaraswamy et al., 2000, 2002]. Dabei richten sich die *Parent*-Lamellen mit der kristallographischen c-Achse in uniaxialer Verteilung parallel zur Strömungsrichtung aus, womit für die b-Achsen von *Parent*- und *Daughter*-Lamellen die gleichen Richtungen vorgegeben sind (Abbildung 5.1). Neben der Deformationsabhängigkeit weisen langkettige Polymerfraktionen eine deutliche Steigerung des Anteils an orientierten Kristallisationskeimen auf. Hierbei handelt es sich um einen kooperativen Prozess, der durch die Beteiligung beziehungsweise durch die Überlappung mehre-

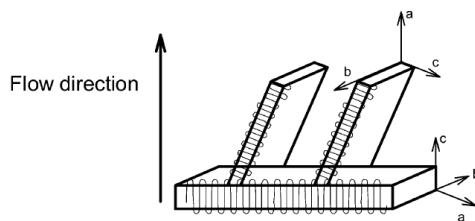


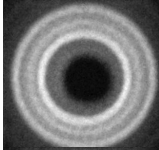
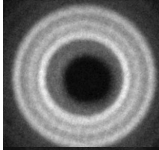
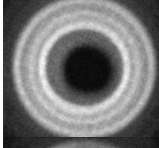
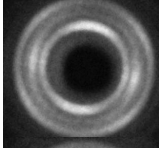
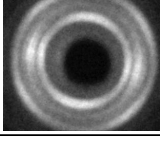
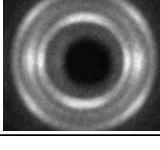
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung zur Orientierung von *Parent*- und *Daughter*-Lamellen im Strömungsfeld [Nogales et al., 2003]

rer, langer Ketten gesteigert wird [Kornfield and Kumaraswamy, 2002]. Mit ihren Forschungen zum Einfluss der Molekulargewichtsverteilung [Somani et al., 2001] und der Scherparameter [Somani et al., 2005] gehen die Autoren insbesondere auf die Strukturentwicklung im SAXS- und WAXS-Profil ein. Für ein Parameterset aus definierten Scherraten bei konstanter Scherzeit und verschiedenen Scherzeiten für eine konstante Scherrate können im Rotationsversuch hochorientierte Shish-Kebab Morphologien in iPP nachgewiesen werden. Die benötigten Scherraten von 60 s^{-1} sind gemessen an den Möglichkeiten zur Gewährleistung einer stabilen Polymerschmelze sehr hoch und können nur für eine kurze Dauer von 5 s in einem Step-Shear-Protokoll erzielt werden. Auf Grund der hohen Strahlintensitäten des In-situ-Synchrotronaufbaus ist eine deutliche Trennung der charakteristischen Beugungsreflexe für α -iPP möglich.

5.2 Grundlagen der Ex-situ-Röntgendiffraktometrie

Die Strukturuntersuchungen der iPP/TBPMN-Systeme mittels zweidimensionaler Röntgendiffraktometrie wurden am *Fachbereich 8.5 Mikro-ZfP* der *BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* durchgeführt. Hierbei erfolgten die Messungen im Anschluss an den Scherversuch und nach dem Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur (Ex-Situ). Zum Einsatz kam eine Feinfokus-Röntgenröhre mit Cu-Anode und mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$. Die Daten wurden mit einem Princeton Instruments CCD und einer Auflösung von 310×299 Pixel aufgenommen. In diversen Arbeiten zur scherinduzierten Kristallisation konnten mittels WAXD-Analysen signifikante Volumenanteile weiteren Kristallmodifikation zuge-

Tabelle 5.1: Einzelmessungen der Debye-Scherrer-Reflexe von reinem iPP und 0,7 wt% TBPMN nach unterschiedlichen Scherdeformationen

| TBPMN-Gehalt | wt% | 0,0 | 0,7 |
|------------------|---|---|---|
| Ruhezustand | - |  |  |
| Step-Shear | $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $t_S = 6 \text{ s}$ |  |  |
| Continuous-Shear | $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ |  |  |

ordnet werden. Für nicht-nukleiertes iPP wurde die β -Modifikation bei geringen Schergeschwindigkeiten nachgewiesen [Moitzi and Skalicky, 1993], während in Verbindung mit den Sorbitol-Derivaten DBS [Nogales et al., 2001, 2003] und DMDBS [Balzano et al., 2008a] die γ -Phase stabilisiert wird. Nach den Untersuchungen von Foresta et al. [2001] erfolgt auf Grund einer Verschiebung der Kristallisation zu höheren Temperaturen in Zusammenhang mit Nukleierungsmitteln eine thermodynamisch stärkere Favorisierung der γ -Modifikation. Im Rahmen der hier durchgeführten Analysen zum Kristallisationsverhalten des Polypropylens HG 313 MO mit unterschiedlichen Anteilen des Nukleierungsmittels TBPMN wurde ausschließlich die α -Phase dokumentiert.

In Tabelle 5.1 sind Beispiele der gemessenen Debye-Scherrer-Aufnahmen exemplarisch für reines iPP (0,0 wt% TBPMN) und für das nukleierte System mit 0,7 wt% TBPMN dargestellt. Die Aufnahmen zeigen im Fall einer Kristallisation ohne Scherdeformation durchgängige Reflexringe und weisen damit eine isotrope Kristallverteilung nach. Aus den WAXD-Messungen für reines iPP geht in Übereinstimmung mit den Resultaten zum Step-Shear-Protokoll (Abschnitt 4.4) hervor,

dass eine kurzzeitige Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit (Step-Shear) keine Scherinduktion bewirkt. Das Ergebnis sind isotrope Beugungsbilder. Für das iPP/TBPMN-System mit 0,7 wt% bestätigen die Debye-Scherrer-Aufnahmen direkt eine Kristallorientierung als Konsequenz der Deformationsprofile. Eine Auswertung auf Grundlage des azimutalen Intensitätsprofils beinhaltet eine gewichtete Summation der Einzelmessungen bezüglich der entsprechenden Probenposition. Auf Grund einer minimalen Winkelabweichung im Strahlengang weisen die Beugungsreflexe mit einem azimutalen Winkel von $\phi \leq 180^\circ$ eine höhere Intensität als die Reflexe mit $\phi \geq 180^\circ$ auf. Eine Korrektur wird durch Mittelwertbildung der entsprechenden Gauß-Peaks erreicht.

5.3 Auswirkungen der Scherdeformation und Additivkonzentration auf eine Texturbildung

Frühere Analysen bei definierten Step-Shear-Deformationen zeigen eine deutliche Texturbildung mit steigendem DBS-Gehalt im (110)- und (040)-Reflex [Nogales et al., 2003]. Weitere Untersuchungen zum Phasenverhalten von DMDBS und Polypropylen unter Scherdeformation belegen mittels SAXS-Messungen, dass eine Scherung im Bereich der homogenen Schmelze eine beschleunigte Phasentrennung bewirkt [Balzano et al., 2008a]. Eine anschließende Abkühlung unterhalb der Ausscheidungs-temperatur des Sorbitols führt zu einem isotropen Gelnetzwerk und zu einer isotropen Kristallmorphologie. Im Gegensatz dazu erzielt eine Scherung nach der Sorbitol-Kristallisation eine Orientierung der DMDBS-Fibrillen parallel zur Strömungsrichtung. Die *Parent*-Lamellen wachsen anschließend orthogonal zur DMDBS-Faserachse mit der c-Achse parallel zur Strömungsrichtung und es resultiert eine orientierte Shish-Kebab Morphologie. Diese besteht aus einem Sorbitol-Kern und Polypropylen-Kebabs.

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die relativen Orientierungen der einzelnen iPP/TBPMN-Systeme in Abhängigkeit vom Deformationsprofil dargestellt. Die Bestimmung des Orientierungsgrades erfolgt anhand der *Daughter*-Lamellen, da diese auf Grundlage des (110)-Intensitätsprofils eine differenzierte Aussage ermöglichen und die Orientierungsinformationen im Vergleich mit den (040) beziehungsweise (130) und (111) beziehungsweise (-131)-Reflexen redundant sind. Neben der

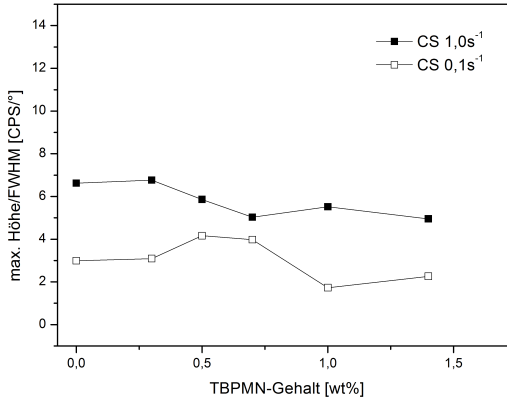


Abbildung 5.2: Orientierungsentwicklung der *Daughter*-Lamellen nach Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit in Abhängigkeit der TBPMN-Konzentration

Herman Orientierungsfunktion für hoch orientierte Morphologien und einer deutlichen Winkelauflösung [Ran et al., 2000], kann mit einer alternativen Methode aus dem Verhältnis von maximaler Peakintensität zur Halbwertsbreite eine Texturinformation bei geringeren Orientierungsgraden und symmetrischen Gauß-Peaks generiert werden. Die entsprechenden azimuthalen Intensitätsfunktionen für Continuous-Shear- und Step-Shear-Deformation befinden sich im Anhang.

Unter Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit werden bei zunehmender Scherrate höhere Orientierungsgrade erzielt, die für $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ im Mittelwert um den Faktor 2 über denen mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ liegen. Dabei zeigt die Entwicklung mit steigendem TBPMN-Gehalt eine geringe Abnahme der relativen Orientierung. Die Untersuchungen der Step-Shear-Proben dokumentieren eine vergleichbare Scherratenabhängigkeit der Texturbildung. Mit $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ werden Werte der relativen Orientierung erzielt, die um den Faktor 4 bis 6 über denen mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ liegen. Eine Erhöhung der Scherdauer bei konstanter Scherrate bewirkt keine Zunahme in der Kristallitorientierung, sondern verringert diese auf 50 % zum Ausgangswertes der kürzeren Scherdauer. Auf Grund der zunehmenden Isotropie mit

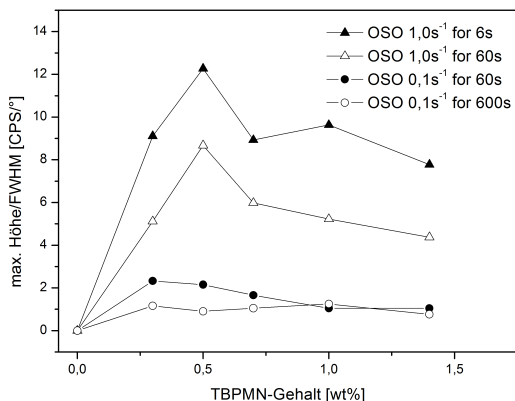


Abbildung 5.3: Orientierungsentwicklung der *Daughter*-Lamellen in Abhängigkeit der TBPMN-Konzentration nach Step-Shear-Deformation

steigendem TBPMN-Gehalt und niedrigeren Scherraten können für $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ab 1,0 wt% keine eindeutigen Unterschiede in der Texturierung aufgelöst werden. Unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren im Step-Shear-Profil zeigt sich, dass die Gesamtdeformation gegenüber der deutlichen Scherratenabhängigkeit keinen signifikanten Parameter für die Orientierungsbildung darstellt. Aus dem Vergleich der beiden Deformationsprofile folgt, dass die Orientierungsgrade nach konstanter Scherung zwischen den Werten aus dem Profil mit kurzzeitiger Scherdeformation liegen. Dabei können mittels morphologischer und kinetischer Faktoren charakteristische Entwicklungen abgeleitet werden.

Übersteigt die vorgegebene Scherrate einen kritischen Wert von beispielsweise $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ resultieren aus einer minimalen Scherzeit maximale Kristallorientierungen. Die aus den Betrachtungen zur Weissenberg-Zahl folgenden "Grenzwerte" für nicht-modifiziertes iPP müssen im Zusammenhang mit der TBPMN-Struktur eine neue Bewertung erfahren. Auf Grund zusätzlicher Relaxationsprozesse mit langen Relaxationszeiten werden molekulare Orientierungen des Polypropylens bei niedrigeren Scherraten induziert und $We(\lambda_d)$ verschiebt sich zu geringeren Scherraten.

Weiterhin müssen elastische Effekte stärker gewichtet werden und der Beginn des Steady-State-Fließens wird zu längeren Scherzeiten verschoben. Unter morphologischen Gesichtspunkten resultieren zunehmende Scherraten in stärkeren lokalen Orientierungen, während diese mit langen Scherzeiten relaxieren. Anhand der rheologischen Untersuchungen zeigt sich, dass im Zusammenhang mit einer konstanten Scherung lange Scherzeiten und zunehmende Scherraten im Anschluss an eine TBPMN-Orientierung zu einem überproportionalen Viskositätsabbau unterhalb des linear-viskoelastischen Anlaufs führen. In ähnlichem Kontext äußerten Nogales et al. [2003] die Vermutung, dass hohe Scherdeformationen ein Abgleiten der Fibrillenbündel bewirken. Diese Hypothese deckt sich mit den röntgenographischen Ergebnissen zur Strukturentwicklung. Für die Kristallisationskinetik folgt, dass jeweils durch Nukleierungsmittel und Scherdeformation die Keimdichten gesteigert werden. Hierbei ist die Nukleierungseffizienz des TBPMN auf den Additivgehalt beschränkt, während im Verlauf einer Scherung weitere Keimzentren gebildet werden können. Als Folge dessen resultieren aus langen Scherzeiten hohe Keimdichten, die auf Grund geometrischer Begrenzungen im Wachstum eine zunehmende Isotropie zur Folge haben.

Das Orientierungsmaximum für 0,5 wt% im Step-Shear-Versuch (Abbildung 5.3) mit $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ weist im Gegensatz zu dem monotonen Abfall für $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ auf ein Optimum in der Netzwerkstruktur hin. In Wechselwirkung mit einer deutlichen Scherdeformation werden die TBPMN-Fibrillen in Strömungsrichtung gestreckt, so dass unterhalb einer definierten Additivkonzentrationen $c < 0,5 \text{ wt\%}$ die Netzwerkdeformation beziehungsweise die Texturbildung mit dem Gehalt zunimmt. Oberhalb dieser Grenzkonzentration bewirkt der hohe TBPMN-Anteil eine beschleunigte Kristallisationskinetik zahlreicher Keimzentren, wodurch das gerichtete Wachstum wiederum eingeschränkt wird.

Mit Scherraten unterhalb eines kritischen Wertes sind die induzierten Molekülorientierungen weniger signifikant und Relaxationsprozesse, die im Verlauf der Scherdeformation ablaufen, reduzieren die Keimdichte. Da ein Abgleiten der Sorbitol-Bündel auszuschließen ist, führt ein stationärer Strömungszustand mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ zu einem resultierenden Anteil an ausgerichteten Segmenten. Deren Orientierung bleibt bis zur vollständigen Erstarrung erhalten. Als Folge dessen ist die Anisotropie im Step-Shear-Profil deutlich geringer und die stärkere Texturbildung unter konstanter Scherung ist eine direkte Konsequenz des Deformationsprofils.

5.4 Entwicklung des (110)-Reflexes als Funktion des Belastungsprofils

Die Entwicklung des (110)-Reflexes als Funktion der konstanten Scherdeformation ist für das nicht-modifizierte iPP in Abbildung 5.4 und für das System mit 0,3 wt% TBPMN in Abbildung 5.5 dargestellt. Eine Steigerung der Scherrate um eine Größenordnung von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ auf $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ führt dabei zu einer Verdopplung in der gemessenen Streuintensität beziehungsweise zu einem Anstieg in der Anisotropie. Dieses Verhalten erfolgt unabhängig vom Nukleierungsmittelgehalt. Im Vergleich der Diffraktogramme zeigt sich, dass die Profilentwicklung und die Intensität für nicht-modifiziertes iPP mit den Ergebnissen der gering nukleierten iPP/TBPMN-Systeme übereinstimmt. Erst mit einer deutlichen Konzentrationserhöhung auf $c \geq 1,0 \text{ wt\%}$ nehmen die gemessenen Streuintensitäten ab. Die Texturentwicklung auf Grundlage der Steap-Shear-Deformation ist für die TBPMN-Konzentrationen mit 0,3 wt% und 0,5 wt% in den Abbildungen 5.6 und 5.7 dargestellt. Im Vergleich mit den Resultaten bei Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit werden für eine Scherratenvorgabe von $1,0 \text{ s}^{-1}$ bei 6 s Streuintensitäten im Step-Shear-Profil erzielt, die um den Faktor 2 höher sind. Der Deformationseinfluss zeigt sich sowohl in einer reinen Intensitätszunahme als auch in unterschiedlichen Gewichtungen im (110)-Reflexprofil. Während unter konstanter Scherung eine sukzessive Zunahme der Streuintensität im gesamten Diffraktogrammverlauf eintritt, zeigt sich dieses Verhalten im Step-Shear-Profil lediglich für den *Daughter*-Peak. Für Polypropylen bewirkt eine Verringerung der Scherrate auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ eine sprunghafte Intensitätsabnahme im Vergleich zur Reflexintensität bei $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$

5.4.1 Kristallographische Verzweigung von Parent- und Daughter-Lamellen im Vergleich

Eine Charakterisierung der kristallographischen Verzweigung, basierend auf dem Verhältnis der mittleren Flächen von *Daughter*-Peaks \bar{A}_D zu *Parent*-Peaks \bar{A}_P , ermöglicht weiterführende Aussagen zur Strukturentwicklung:

$$D/P = \frac{\bar{A}_D}{\bar{A}_P}. \quad (5.1)$$

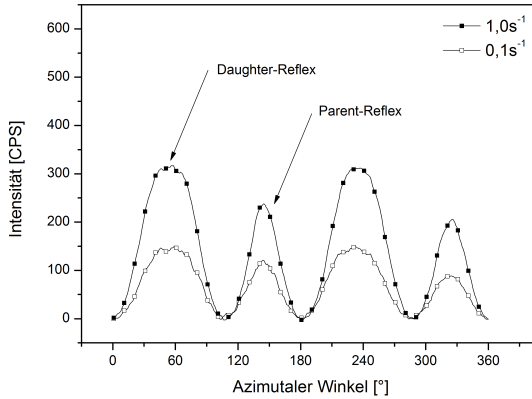


Abbildung 5.4: Entwicklung der (110)-Reflexe im azimutalen Profil nach konstanter Scherung für nicht-nukleiertes iPP

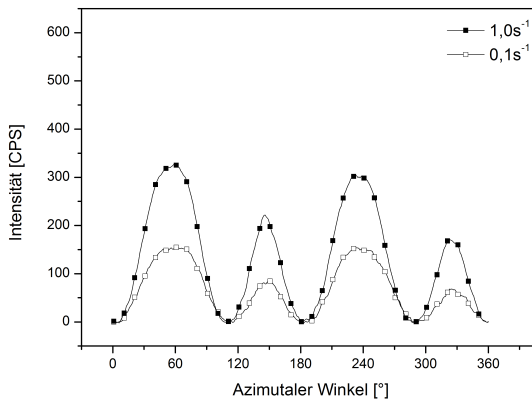


Abbildung 5.5: Entwicklung der (110)-Reflexe im azimutalen Profil nach konstanter Scherung für nukleiertes iPP mit 0,3 wt% TBPMN

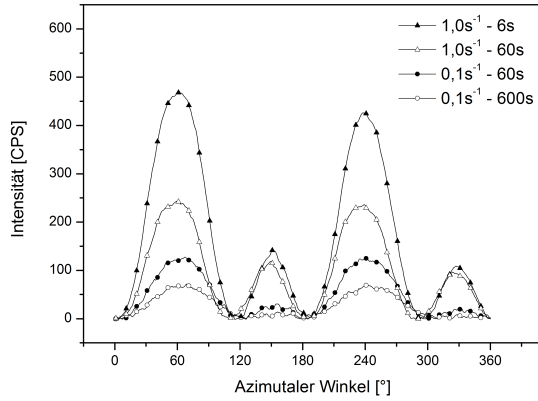


Abbildung 5.6: Entwicklung der (110)-Reflexe im azimutalen Profil nach dem Step-Shear-Protokoll für nukleiertes iPP mit 0,3 wt% TBPMN

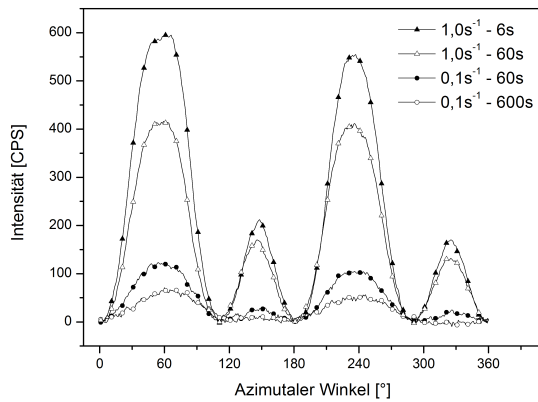


Abbildung 5.7: Entwicklung der (110)-Reflexe im azimutalen Profil nach dem Step-Shear-Protokoll für nukleiertes iPP mit 0,5 wt% TBPMN

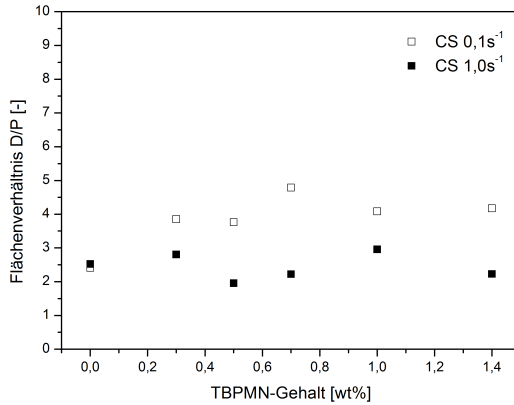


Abbildung 5.8: Verhältnis von *Daughter*- zu *Parent*-Lamellen, D/P, nach konstanter Scherdeformation

Für eine konstante Scherdeformation im Continuous-Shear-Protokoll folgen D/P-Werte, die unabhängig vom Nukleierungsmittelgehalt sind (Abbildung 5.8). Durch unterschiedliche Scherraten findet jedoch eine Beeinflussung der Lamellenverzweigung statt, so dass mit zunehmender Scherrate das Verhältnis von *Daughter*- zu *Parent*-Lamellen abnimmt. Folgende Strukturhypothese ergibt sich unter Einbeziehung der Induktionszeiten aus rheologischen Untersuchungen: Eine konstante Scherdeformation mit $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ erzielt eine mittlere Induktionszeitabnahme um den Faktor 2,5 gegenüber einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 4.3). Auf Grund der höheren Keimdichte ist das freie Volumen für eine unbeeinflusste Kristallisation begrenzt und der frühzeitige Kontakt zwischen Ellipsoiden limitiert die kristallographische Verzweigungsbildung.

Für das D/P-Verhältnis der Proben aus den Steap-Shear-Versuchen ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen bezüglich einer Scherratenabhängigkeit. Aus den Abbildungen 5.6 und 5.7 wird deutlich, dass für $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ typische (110)-Diffraktogramme mit einer definierten *Daughter-Parent*-Verteilung auftreten. Die resultierenden Intensitätsverhältnisse sind konzentrationsunabhängig und liegen im

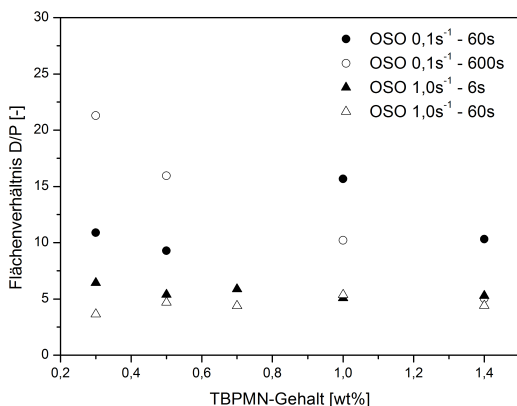


Abbildung 5.9: Verhältnis von *Daughter*- zu *Parent*-Lamellen, D/P, nach Step-Shear-Deformation

Bereich der berechneten Werte für eine konstante Scherdeformation. Entsprechend den bisherigen Ergebnissen überwiegt der Scherrateneinfluss deutlich gegenüber einer Scherzeitabhängigkeit. Mit zunehmender Scherdauer von $t_s = 6$ s bis hin zu einer konstanten Scherung lässt sich eine geringe Abnahme der D/P-Werte verzeichnen, so dass eine starke Kettenorientierung und eine hohe Scherdeformation den *Daughter*-Lamellenanteil reduziert. Diese Parameterabhängigkeit ist gleichbedeutend mit einer hohen Keimdichte und führt in Übereinstimmung mit bisherigen Ausführungen zu einer isotropen Morphologie.

Bei einer Scherdeformation mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ liegen die berechneten D/P-Werte um ein Vielfaches höher. Auf Grund der sehr geringen Streuintensität der *Parent*-Lamellen folgen jedoch hohe Schwankungen für die berechneten D/P-Werte, so dass für 0,7 wt% keine repräsentativen Ergebnisse berechnet werden können. Unter Einbeziehung der Scherzeitabhängigkeit zeigt sich eine vergleichbare Entwicklung zu $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, die mit steigender Scherdauer zu einer Abnahme der Intensitätsverhältnisse führt. Als Folge einer niedrigen Scherdeformationen werden lediglich wenige, orientierte Kettensegmente zum Ausgangspunkt der Kristallisation und die Anlage-

rung von *Daughter*-Lamellen wird unter isotropen Bedingungen stärker favorisiert. Mit zunehmender Deformation beziehungsweise Scherrate steigt der Anteil an Ketensegmenten, die parallel zum Strömungsfeld ausgerichtet sind und somit auch der Anteil an *Parent*-Lamellen.

5.5 Zusammenfassung der WAXD-Analysen

Die direkte Strukturaufklärung im Anschluss an die scherinduzierte Kristallisation gewährleistet eine umfassende Beurteilung des Einflusses der Scherparameter. Mittels Ex-situ-Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXD) kann eine deutliche Texturbildung in Abhängigkeit vom Deformationsprofil nachgewiesen werden. Die Anisotropie wurde allgemein anhand des (110)-Reflexes und im Speziellen durch das Verhältnis von Intensitätsmaximum zur Halbwertsbreite der *Daughter*-Lamellen charakterisiert.

Mit einer konstanten Scherdeformation werden mittlere Orientierungsgrade erzielt, die bei einer Erhöhung der TBPMN-Konzentration leicht abfallen. Im Gegensatz dazu zeigen Step-Shear-Analysen mit $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ eine stärkere Texturbildung, während der Orientierungsgrad mit $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ unterhalb der berechneten Werte für eine konstante Scherung liegt. Aus dem Vergleich aller röntgenographischen Analysen folgt, dass die vorgegebene Scherrate einen signifikanten Einfluss auf die Anisotropieentwicklung hat. Durch höhere Scherraten können größere Orientierungsgrade des resultierenden Gefüges erzielt werden, wobei eine längere Scherzeit zu isotropen Morphologien führt. Mit einer unterkritischen Scherrate bezüglich der Ausrichtung von Kettensegmenten zum Strömungsfeld gewinnen Relaxationsprozesse zunehmend an Bedeutung. Demnach muss für die Texturentwicklung eine resultierende Orientierung über einen Großteil der Kristallisationsdauer vorhanden sein. Eine Detailbetrachtung des (110)-Diffraktogramms gibt Auskunft über die für iPP typische kristallographische Verzweigungsbildung. Diese ist im Rahmen der gewonnenen Ergebnisse unabhängig vom Nukleierungsmittel und ausschließlich scherdeformationsbestimmt. In der Entwicklung zeigt sich, dass Deformationsprofile, welche eine stärkere Anisotropie zur Folge haben, ein Verhältnis von *Daughter*- zu *Parent*-Lamellen zwischen zwei bis sechs generieren. Dabei folgt aus höheren Orientierungen beziehungsweise steigenden Ursprungskeimdichten ein höherer *Parent*-Anteil, durch den vor der sekundären *Daughter*-Anlagerung eine große Volumenfraktion kristallisiert ist. Eine niedrige Initialkeimzahl und eine hohe Keimbildungsrate im Scherverlauf ermöglichen stattdessen eine geometrisch ungehinderte Kristallisation über ein längeres Zeitintervall. Unter diesen Bedingungen wird die *Daughter*-Anlagerung an vorhandene *Parent*-Lamellen gegenüber einer Neubildung favorisiert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von organischen Nukleierungsmitteln der Sorbitol-Familie erzielt eine deutliche Beschleunigung der Kristallisationskinetik und eine Erhöhung der Kristallinität. Mit der aktuellen Entwicklung von TBPMN wurde im Vergleich mit älteren Generationen eine weitere Optimierung der Nukleierungseffizienz ermöglicht, so dass bei geringen Additivkonzentrationen eine hohe Transparenz bei steigenden Verarbeitungstemperaturen gewährleistet ist.

Anhand der thermodynamischen Analysen konnten charakteristische Parameter im homogenen Lösungsbereich und darüber hinaus dem TBPMN-Einfluss zugeordnet werden. Mit dem minimalen Nukleierungsmittelanteil von 0,3 wt% TBPMN werden im Vergleich zur Selbstnukleierung nahezu maximale Nukleierungseffizienzen erreicht. Höhere TBPMN-Anteile führen lediglich zu einer geringfügigen Steigerung der Kristallisationstemperatur und der Nukleierungseffizienz. In gleichem Maß wirkt das Nukleierungsmittel jedoch als hochschmelzende Komponente und reduziert die Umwandlungsenthalpien als auch den Kristallinitätsgrad bezüglich einer extrapolierten Schmelzenthalpie $\Delta H_{m,e}$.

Im Rahmen der dynamischen DSC-Versuche war es möglich, die TBPMN-Ausscheidung separat nachzuweisen. Die exotherme Kristallisation des Sorbitol-Derivats führt zu Peaks im Bereich von $0,5 \text{ Jg}^{-1}$ bis $1,0 \text{ Jg}^{-1}$ oberhalb der Matrixkristallisation. In Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt verschieben sich die Ausscheidungstemperaturen entsprechend des Phasendiagramms zu höheren Werten.

Eine Kristallinitätsgradberechnung auf Grundlage charakteristischer IR-Schwingungsbanden von amorpher Phase und α -Helix ist bei Verwendung von Sorbitol-Derivaten nicht eindeutig. Die spezielle Nukleierungswirkung von Sorbitol im Allgemeinen wird durch ähnliche Kristallgitter und Gitterparameter ermöglicht, so dass eine gesteigerte Kompatibilität von isotaktischem Polypropylen und TBPMN nicht nur effizientere Kristallisationseigenschaften bewirkt, sondern auch zu einer Überlagerung von α -Helixbanden im Spektrogramm führt.

Separate Untersuchungen zur Prozessierbarkeit von TBPMN mit iPP zeigten anhand zyklischer DSC-Messungen für reines TBPMN, dass es sich bei der endothermen Umwandlung nicht um einen Schmelzvorgang handelt. Die Abnahme in den entsprechenden Umwandlungstemperaturen und -enthalpien weist auf eine Degradation hin. Weiterführende thermogravimetrische Untersuchungen des Reinstoffs TBPMN und eines iPP/TBPMN-Systems bestätigen den Beginn einer Zersetzung bei 253 °C für eine Stickstoff- und bei 203 °C für eine Sauerstoffatmosphäre. Zeitgleich zur TBPMN-Degradation erfolgte FTIR-Untersuchungen können die Existenz von Kohlenstoffdioxid, Wasser, Aldehyden und Alkanen im Abgasstrom nachweisen.

Mittels linear-viskoelastischer Messungen war eine umfassende, rheologische Charakterisierung des nicht-modifizierten Polymers und der nukleierten Systeme in Abhängigkeit vom TBPMN-Gehalt möglich. Ausgangspunkt aller Untersuchungen bilden hierbei die strukturellen und rheologischen Materialveränderungen bei geringen Unterkühlungen von $\Delta T = 10$ °C zum Schmelzpunkt des Polypropylens.

Im Bereich der homogenen Lösung zeigen alle Systeme ein identisches Fließverhalten. Mit Erreichen der Ausscheidungstemperatur bilden sich jedoch TBPMN-Fibrillen, die zu einer Gelstruktur mit konzentrationsabhängiger Steifigkeit führen. Die Polymerkristallisation ist im betrachteten Konzentrationsbereich analog zu den DSC-Ergebnissen unabhängig vom TBPMN-Gehalt, so dass alle nukleierten Systeme im Rheometer einheitlich bei 142 °C kristallisieren. Während thermodynamische Analysen lediglich die Sol \rightarrow Gel Umwandlung nachweisen, ermöglicht das rheologische Verfahren eine vollständige Charakterisierung des reversiblen Prozesses. Dennoch kann unabhängig vom Messverfahren die Sol \leftrightarrow Gel Umwandlung durch ein Potenzverhalten beschrieben werden. Eine systematische Differenz zwischen DSC und Rheologie resultiert aus verschiedenen Analyseprinzipien und führt zu geringfügigen Unterschieden in den Exponenten.

Im Zustand der homogenen Lösung und für nicht-nukleiertes iPP handelt es sich um thermorheologisch einfache Systeme und es gilt das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip. Unter Berücksichtigung horizontaler Verschiebungsfaktoren, die der WLF-Beziehung folgen, kann für Polypropylen eine Masterkurve ermittelt werden. Aus den Relaxationsmoden des Maxwell Spektrums folgen die charakteristische und die längste Relaxationszeit für eine Referenztemperatur von 150 °C. Der Übergang von thermorheologisch einfachem zu komplexem Verhalten sowie der Temperatu-

reinfluss auf die Ausscheidungsbildungen zeigen sich insbesondere im van Gurp-Palmen-Plot. Während im Sol-Bereich kongruente Kurvenscharen auftreten, führt der Gelübergang zur Ausbildung von lokalen Plateaus und teilweise zu lokalen Minima, die mit Netzwerkfestigkeiten korrelieren.

Die Untersuchungen zur scherinduzierten Kristallisation bestätigten unter konstanter Scherdeformation eine Induktionszeitverkürzung mit zunehmender Scherrate. Dabei ermöglichen schon geringe TBPMN-Konzentrationen von 0,3 wt% bei minimalen Scherraten eine beschleunigte Kristallisation im Vergleich zum nicht-modifizierte Polypropylen. Weitere Zunahmen im TBPMN-Gehalt führen nicht zu einer zusätzlichen Effizienzsteigerung, sondern zu einer Sättigung in der Konzentrationsabhängigkeit. Ein Einfluss der TBPMN-Konzentration zeigt sich lediglich im viskoelastischen Anlaufverhalten, so dass steigende Sorbitol-Anteile anfangs zu einer stabileren Gelstruktur führen. Im Gegensatz dazu ist der Scherrateneinfluss auf die Kristallisationsbeschleunigung signifikant. Für nicht-nukleiertes iPP können zwei Induktionsbereiche nachgewiesen werden, die eine exponentielle Induktionszeitabnahme mit zunehmender Scherrate erkennen lassen. Aus Berechnungen der Weissenberg-Zahl kann der Übergang mit der inversen, längsten Rouse-Relaxationszeit assoziiert werden. Da sich das verwendete Matrixpolymer durch eine geringe Polydispersität auszeichnet und zwischen längster und charakteristischer Relaxationszeit eine deutliche Differenz besteht, ist über das gesamte Scherratenintervall ausschließlich eine Orientierung von Kettensegmenten zu erwarten. Die nukleierten iPP/TBPMN-Systeme zeigen lediglich einen exponentiellen Abfall, so dass konform zu den scherinduzierten Kristallisationsbereichen nur eine Segmentorientierung auftritt. Aus einer mathematischen Approximation der Funktionsverläufe folgt, dass die Induktionszeiten der nukleierten und nicht-nukleierten Systeme im Scherratenintervall zwischen 3 s^{-1} bis 5 s^{-1} übereinstimmen. Die Resultate bestätigen, dass eine weitere Induktionszeitabnahme unabhängig vom Nukleierungsmittel erfolgt und der Scherrateneinfluss dominiert.

Eine temporäre Scherdeformation auf Basis des Janeschitz-Kriegl-Protokolls induziert für den gegebenen Parametersatz keine Kristallisation des nicht-nukleierten Polypropylens. In Übereinstimmung mit bisherigen Resultaten zur konstanten Scherdeformation verbessert eine geringfügige Nukleierung mit TBPMN die Kristallisationsneigung signifikant. Aus dem Vergleich unterschiedlicher Step-Shear-Profiles wird deutlich, dass die Scherratenvorgabe einen starken Einfluss auf eine Reduk-

tion der Induktionszeiten hat, als eine Variation der Scherdauer. Im Kristallisationsverlauf treten mit zunehmendem TBPMN-Gehalt weitere Effekte hervor, die bei Konzentrationen von $c \leq 0,5$ wt% und geringer Scherinduktion zu mehrstufigen Erstarrungsprozessen mit unterschiedlichen Steigungen im $|G^*|$ -Verlauf führen. Hierbei erfolgt im Anschluss an die Induktionsphase eine Abnahme der Kristallisationskinetik. Diese kann in Übereinstimmung mit früheren Analysen auf eine Reorganisation beziehungsweise auf eine Rekristallisation des TBPMN zurückgeführt werden. Anschließend dominiert die fortschreitende Polymerkristallisation das rheologische Verhalten und führt zu einem Viskositätsanstieg. Eine Steigerung von Scherdauer, Scherrate und TBPMN-Gehalt erhöht die Keimdichte im Matrixpolymer gleichermaßen, so dass eine beschleunigte Kristallisation stattfindet und die Fibrillenstruktur "einfriert".

Während unter konstanter Scherdeformation nur eine minimale Konzentrationsabhängigkeit der Induktionszeiten nachgewiesen wurde, tritt mit temporärer Scherdeformation profilunabhängig eine starke TBPMN-Abhängigkeit mit Potenzcharakter auf. Für die jeweiligen Exponenten wird ein Wert von $n \approx -0,7$ gefunden. Ausgehend von einem isotropen Fibrillenwachstum demonstrieren geometrische Überlegungen für zylindrische Faserbündel, dass die Oberflächenzunahme während der Phasentrennung eine Konzentrationsabhängigkeit von $n = 2/3$ aufweist. Die gute Übereinstimmung von idealisiertem Wachstum und approximierten Messdaten zeigt, dass die Verkürzung der Induktionszeiten mit zunehmender Sorbitol-Oberfläche gemäß der Proportionalität $t^{OSO} \propto c^{-2/3}$ erfolgt.

Die Resultate einer direkten Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktion bestätigten eine deutliche Texturbildung in Abhängigkeit vom Deformationsprofil. In Übereinstimmung mit den rheologischen Ergebnissen zur scherinduzierten Kristallisation steigen die berechneten Orientierungsgrade mit zunehmender Scherrate. Hierbei tritt eine Scherratenabhängigkeit auf, die bei überkritischen Deformationen mit $\dot{\gamma} \geq 0,1 \text{ s}^{-1}$ zu deutlich höheren Orientierungsgraden führt als bei unterkritischen Deformationen mit $\dot{\gamma} \leq 0,1 \text{ s}^{-1}$. Eine Zeitabhängigkeit besteht dahingehend, dass im Allgemeinen der Anisotropieabbau auf Grund längerer Scherzeiten und damit höherer Keimdichten erfolgt. Somit zeigt sich die Texturabhängigkeit in stärkeren Kettenorientierungen auf Grund steigender Scherraten und in zunehmender Isotropie auf Grund gesteigerter Keimdichten. Eine Besonderheit stellt der Übergang im Bereich der kritischen Scherrate dar. Aus Scherdeformationen mit $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}^{krit}$

resultieren geringe Segmentorientierungen, die teilweise relaxieren. Demnach sind lange Scherzeiten notwendig, um eine resultierende Orientierung zu generieren.

Im Rahmen der kristallographischen Verzweigungsbildung von iPP führt eine starke Texturbildung zu einem niedrigen Verhältnis von *Daughter*- zu *Parent*-Lamellen. Dieses Verhältnis ist lediglich deformationsbestimmt und weist keine Nukleierungsmittelabhängigkeit auf. Steigende Initialkeimzahlen auf Grund hoher Scherraten ermöglichen eine dominierende Kristallisation der primären *Parent*-Lamellen, während wenige Ursprungskeime und hohe Keimbildungsraten über ein langes Scherintervall das Aufwachsen von sekundären *Daughter*-Lamellen begünstigen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass TBPMN ein sehr effektives Nukleierungsmittel für die Kristallisation von isotaktischem Polypropylen ist. Selbst geringe Anteile beschleunigen die Kinetik derart, dass bei minimalen Scherparametern und Unterkühlungen eine Kristallisation in Schmelzbereichsnähe stattfindet. Es konnte weiterhin die TBPMN-Ausscheidungsdynamik sowohl rheologisch als auch thermodynamisch charakterisiert werden, so dass im Anschluss die Erarbeitung einer Strukturhypothese zum Einfluss der scherinduzierten Kristallisation möglich war. Eine Ausweitung der Untersuchungen auf höhere Scherraten im konstanten und temporären Scherprofil ist notwendig, um die Wechselwirkungen von TBPMN und iPP im Bereich der Segmentstreckung beschreiben zu können. Dabei ist die weitere Abnahme der Induktionszeiten und der Übergang von exponentiellem Verhalten zu einem Potenzcharakter mit zunehmender Scherrate von besonderer Bedeutung. Es stellt sich die Frage, ob die TBPMN-Unabhängigkeit im *CS*-Profil auch bei höheren Scherraten erhalten bleibt. Von allgemeinem Interesse sind die Sol-Gel-Entwicklung und die Nukleierungswirkung sehr geringer TBPMN-Konzentrationen, um das Anwendungsspektrum im homogenen Lösungsintervall zu vervollständigen.

Zum weiterführenden Verständnis der Strukturentwicklung als Konsequenz der scherinduzierten Kristallisation, ist neben einer Beschreibung der Polymermorphologie auch eine Charakterisierung des Fibrillen-Netzwerkes und dessen Orientierung im Strömungsfeld essentiell. Auf Grund ähnlicher kristallographischer Parameter wären röntgenographische Untersuchungen mit einer hohen Winkelauflösung und Strahlintensität ein Ansatz.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

| Symbol | Bedeutung | Referenz |
|----------|--|----------|
| A | Fläche | 4.4 |
| a_T | Horizontaler Verschiebungsfaktor | 3.2.1 |
| b_T | Vertikaler Verschiebungsfaktor | 3.2.1 |
| c | Konzentration | 2.4.4 |
| E_A | Aktivierungsenergie | 3.2.1 |
| g_i | Partieller Schubmodul | 3.2.1 |
| G | Relaxationsmodul | 3.2.1 |
| G' | Elastizitätsmodul | 3.1 |
| G'' | Speichermodul | 3.2.1 |
| G^* | Komplexer Modul | 3.2.1 |
| G_N^0 | Plateaumodul | 3.2.3 |
| G_0 | Schermodul | 3.2.1 |
| i | Laufvariable | 3.2.1 |
| l | Länge | 4.4 |
| m | Masseanteil | 1.2 |
| m_a | Amorpher Masseanteil | 1.2 |
| m_c | Kristalliner Masseanteil | 1.2 |
| M_e | Molekulargewicht zw. Verschlaufungspunkten | 4.2.1 |
| M_n | Zahlenmittel des Molekulargewichtes | 1.5 |
| M_w | Gewichtsmittel des Molekulargewichtes | 1.5 |
| n | Exponent | 3.2.2 |
| r | Radius | 4.4 |
| R | Universelle Gaskonstante | 3.2.1 |
| S | Gelsteifigkeit | 3.2.2 |
| t | Zeit | 3.2.1 |
| t^{CS} | Induktionszeit bei konstanter Scherung | 4.2 |

| | | |
|------------------|--|-------|
| t^{OSO} | Induktionszeit bei kurzzeitiger Scherung | 4.2 |
| T | Temperatur | 2.4.2 |
| T^A | Absolute Temperatur | 3.2.1 |
| T_c | Kristallisationstemperatur | 1.4 |
| T_g | Glasübergangstemperatur | 3.2.1 |
| T_m | Schmelztemperatur | 1.4 |
| T^{Aus} | Ausscheidungstemperatur von TBPMN | 2.4.1 |
| T^{Lsg} | Lösungstemperatur von TBPMN | 3.4 |
| v | Volumenanteil | 1.2 |
| v_a | Amorpher Volumenanteil | 1.2 |
| v_c | Kristalliner Volumenanteil | 1.2 |
| V | Volumen | 4.4 |
| ΔH_c | Kristallisationsenthalpie | 2.4.1 |
| ΔH_m | Schmelzenthalpie | 2.4.1 |
| $\Delta H_{m,e}$ | Extrapolierte Schmelzenthalpie | 2.4.1 |
| ΔT | Temperaturdifferenz | 2.4.4 |
| α | Kristallmodifikation von Polypropylen | 1.1 |
| α^E | Gitterwinkel | 1.3 |
| β | Kristallmodifikation von Polypropylen | 1.1 |
| β^E | Gitterwinkel | 1.3 |
| χ | Kristallinität | 1.2 |
| δ | Phasendifferenz | 3.2.1 |
| $\delta\gamma_i$ | Einzeldeformation | 3.2.1 |
| $\dot{\gamma}$ | Scherrate | 4.2 |
| η | Dynamische Viskosität | 4.3 |
| γ | Scherdeformation | 3.2.1 |
| γ^E | Gitterwinkel | 1.3 |
| λ | Relaxationszeit | 3.2.1 |
| λ_c | Charakteristische Relaxationszeit | 4.2.1 |
| λ_d | Reptationszeit | 4.2.1 |
| λ_l | Längste Relaxationszeit | 4.2.1 |
| λ_R | Rouse-Relaxationszeit | 4.2.1 |
| ω | Kreisfrequenz | 3.1 |
| π | Kreiszahl | 3.2.1 |

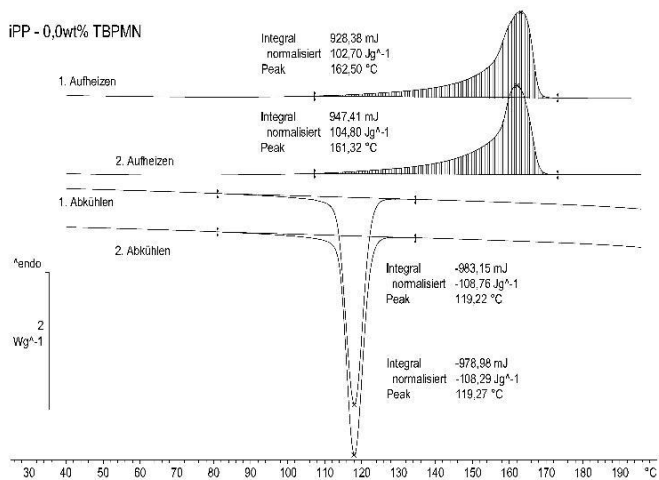
| | | |
|-----------|----------------------|-------|
| ρ | Dichte | 1.5 |
| τ | Mechanische Spannung | 3.2.1 |
| θ | Beugungswinkel | 1.3 |
| \vec{a} | Gittervektor | 1.3 |
| \vec{b} | Gittervektor | 1.3 |
| \vec{c} | Gittervektor | 1.3 |

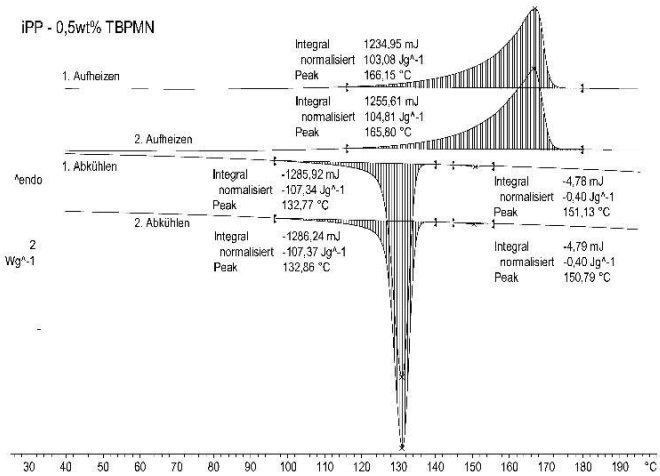
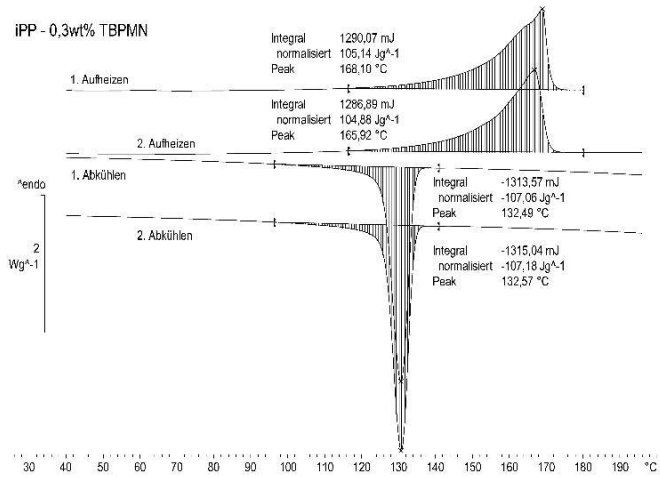
| Abkürzung | Bedeutung | Referenz |
|----------------------|---|----------|
| <i>CS</i> | Scherung bei konstanter Scherrate (Continuous-Shear) | 4.2 |
| <i>c_y</i> | Zylinder | 4.4 |
| <i>D</i> | <i>Daughter</i> -Lamellen | 5.4.1 |
| <i>D/P</i> | Verhältnis von <i>Daughter</i> - zu <i>Parent</i> -Lamellen | 5.4.1 |
| DMDBS | 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol | 1.4 |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie | 1.5 |
| DTG | Differentielle Thermogravimetrie | 2.4.2 |
| <i>E</i> | Elementarzelle | 1.3 |
| <i>ES</i> | Early-Shear | 4.3 |
| <i>FWHM</i> | Halbwertsbreite | 5.1 |
| FTIR | Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie | 1.4 |
| iPP | Isotaktisches Polypropylen | 1.1 |
| IR | Infrarot-Spektroskopie | 1.5 |
| <i>N₂</i> | Stickstoffatmosphäre | 2.4.2 |
| NA | Nukleierungsmittel | 2.2 |
| NE | Nukleierungseffizienz | 2.2 |
| NMR | Kernspinresonanz-Spektroskopie | 1.4 |
| <i>OSO</i> | Kurzzeitige Scherung (Oscillation-Shear-Oscillation) | 4.2 |
| <i>O₂</i> | Sauerstoffatmosphäre | 2.4.2 |
| <i>P</i> | <i>Parent</i> -Lamellen | 5.4.1 |
| PPO | Polyphenylenoxid | 1.4 |
| PS | Polystyrol | 3.1 |
| <i>Ref</i> | Referenzwert | 3.5 |
| SAXS | Kleinwinkel-Röntgenbeugung | 1.4 |
| SN | Selbstinduzierte Keimbildung | 2.2 |
| TBPMN | 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)- methylene]-nonitol | 1.1 |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie | 1.4 |
| TG | Thermogravimetrie | 2.4.2 |
| TH | Temperaturhysterese | 3.3 |
| TTS | Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip | 3.2.1 |

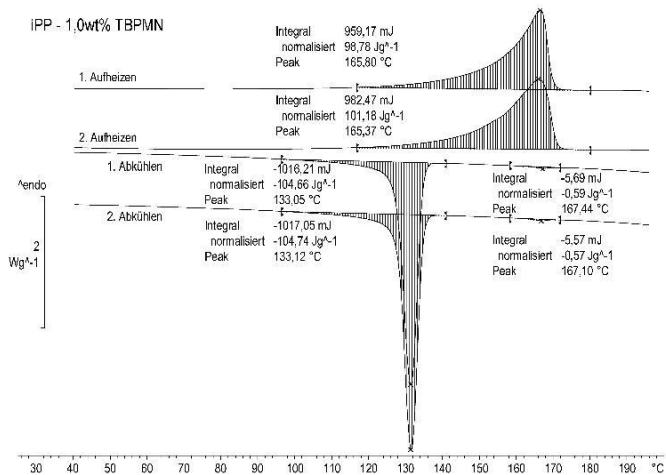
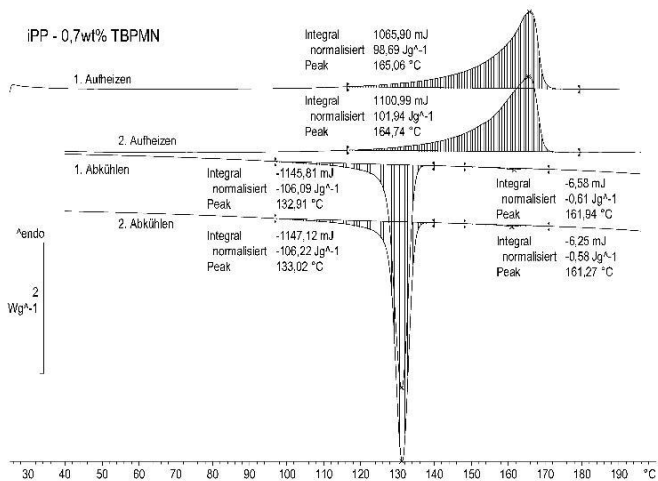
| | | |
|------|---------------------------|-------|
| WAXD | Weitwinkel-Röntgenbeugung | 1.5 |
| We | Weissenberg-Zahl | 4.2.1 |
| WLF | Williams-Landel-Ferry | 3.2.1 |
| wt% | Gewichtsprozent | 1.4 |

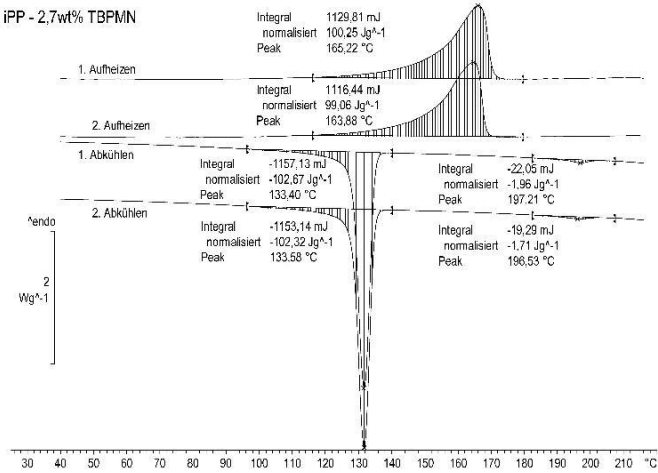
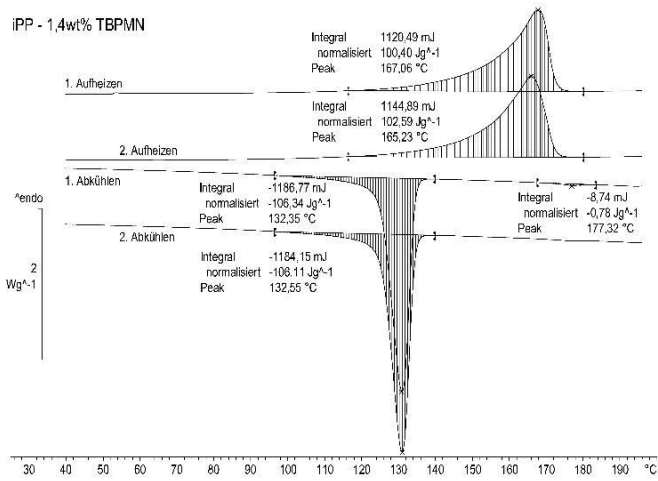
Anhang

Ergebnisse der dynamischen DSC-Untersuchungen:

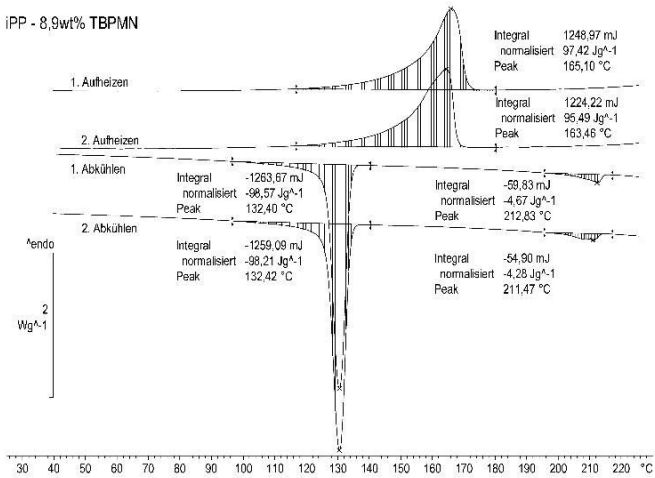




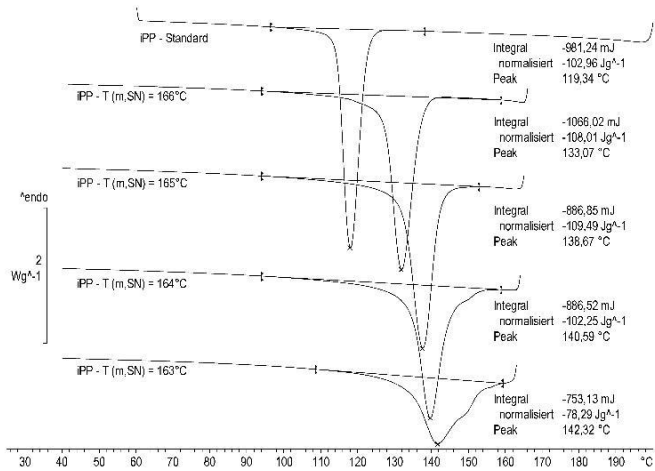




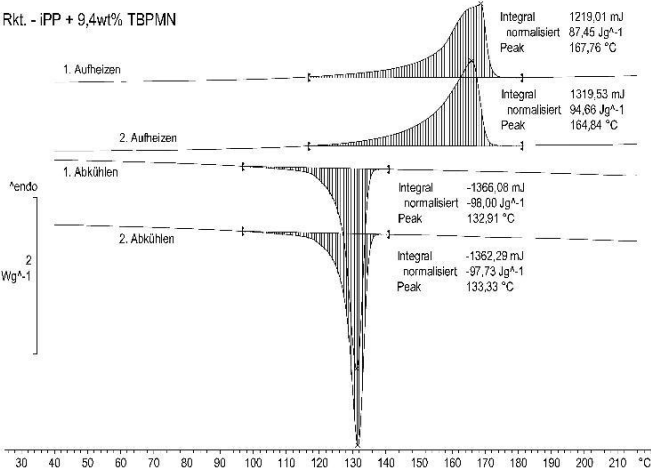
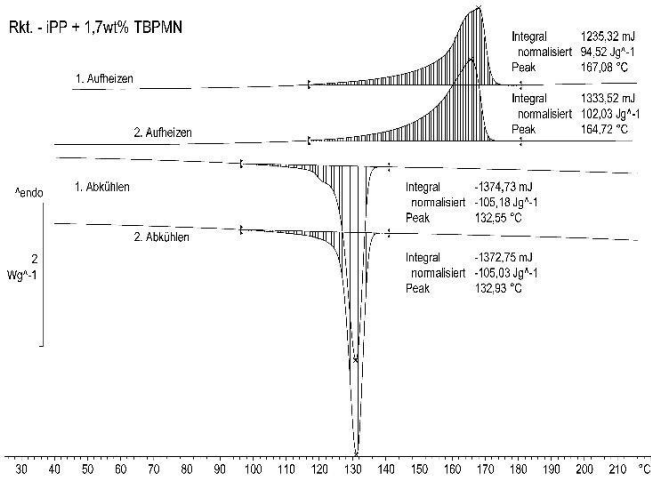
iPP - 8,9wt% TBPMN

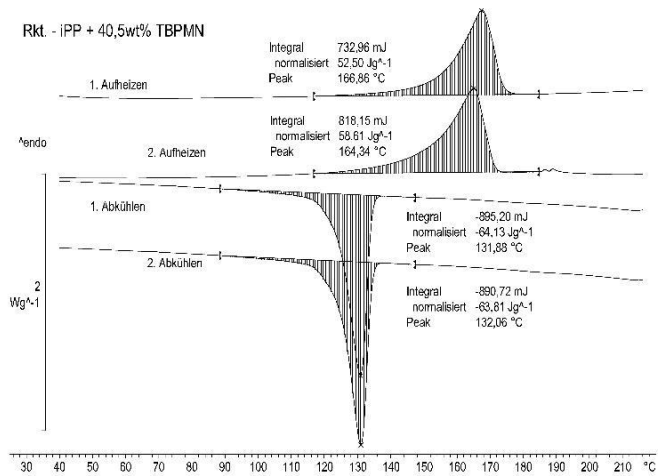


Bestimmung der partiellen Schmelztemperatur T_m^{SN} :

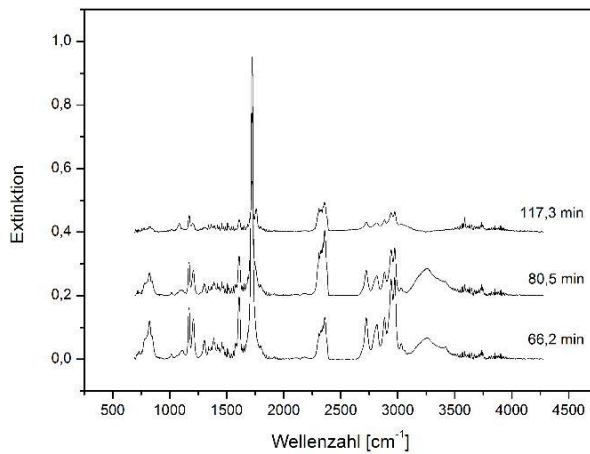


Ergebnisse der dynamischen DSC-Lösungsuntersuchungen:

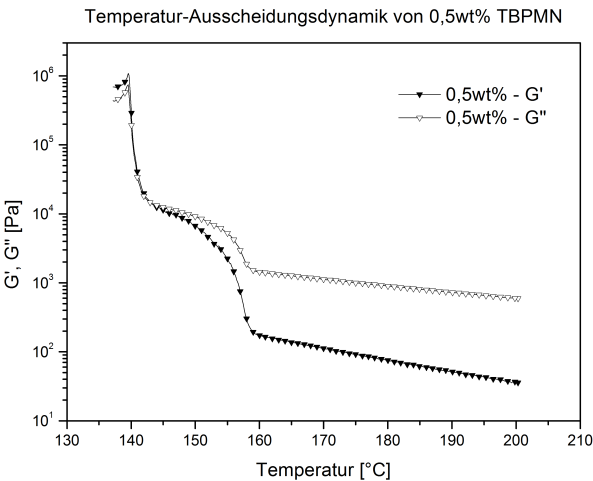
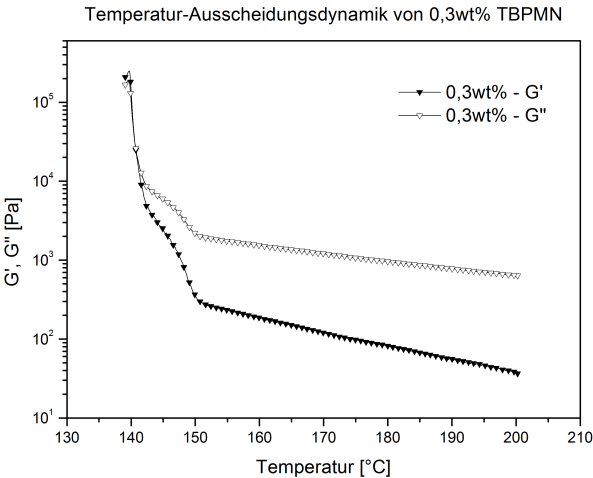




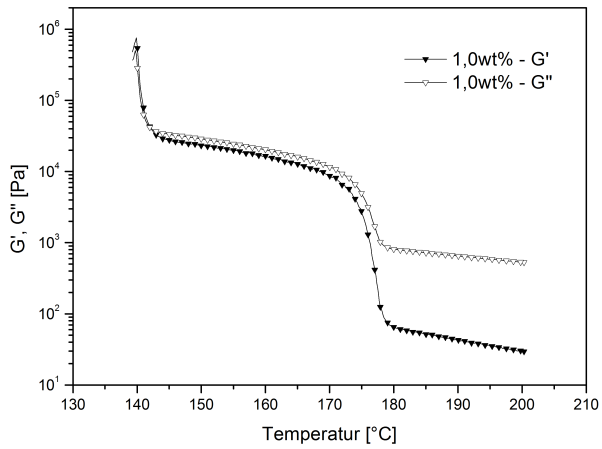
Vergleich der Degradationsspektren bei unterschiedlichen Zeitpunkten:



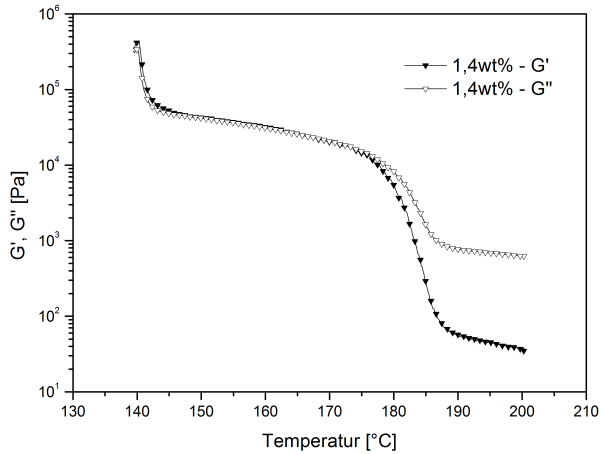
Ausscheidungs-dynamiken der iPP/TBPMN-Systeme im G' , G'' -Verlauf:



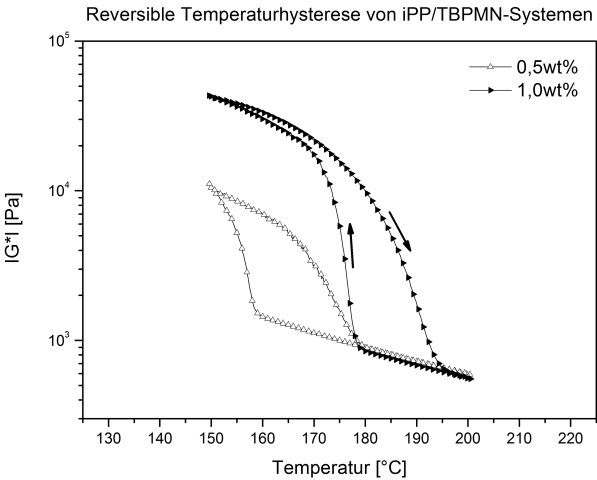
Temperatur-Ausscheidungs-dynamik von 1,0wt% TBPMN



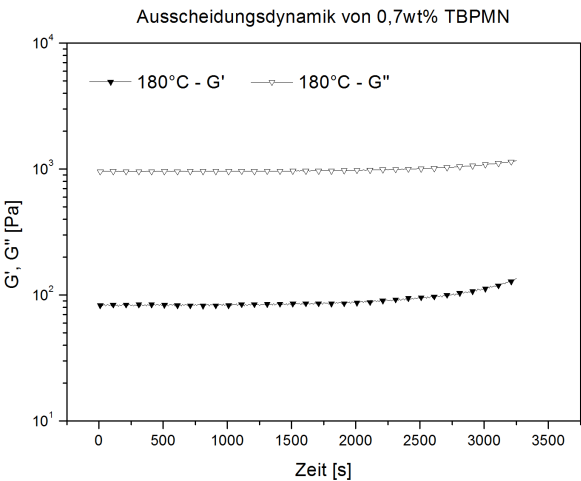
Temperatur-Ausscheidungs-dynamik von 1,4wt% TBPMN

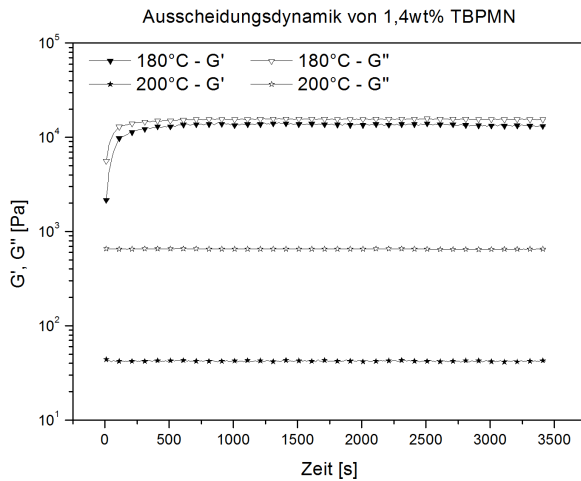


Ergebnisse zur Temperaturhysterese unter Quasi-Ruhebedingung:

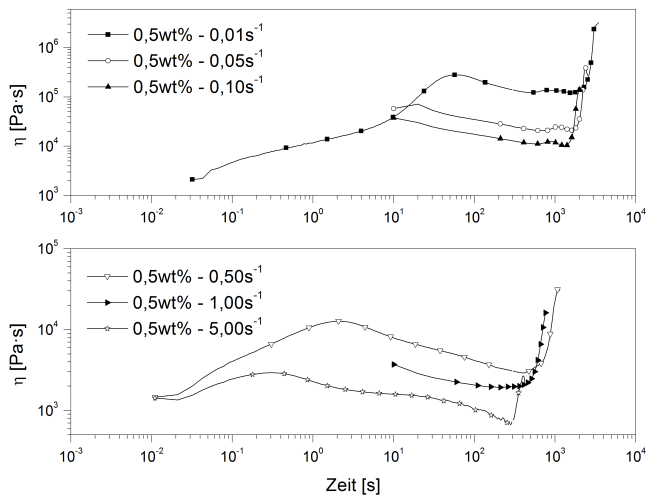


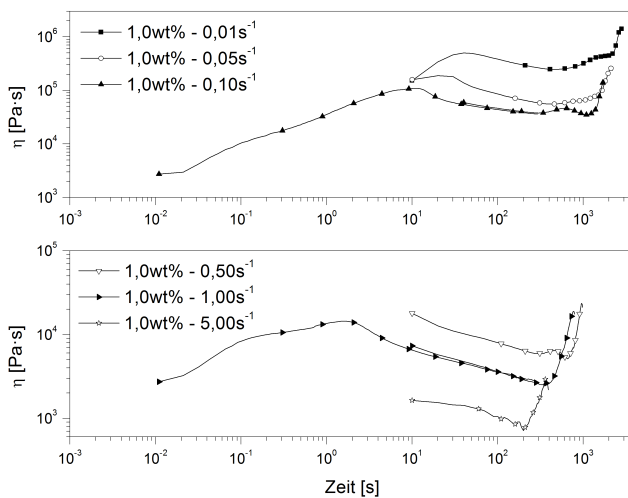
Ergebnisse zur Ausscheidungsdynamik unter Quasi-Ruhebedingung:





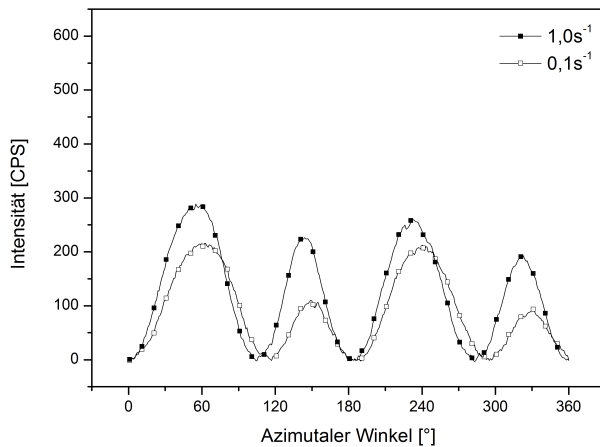
Ergebnisse zur scherinduzierten Kristallisation im CS-Protokoll:

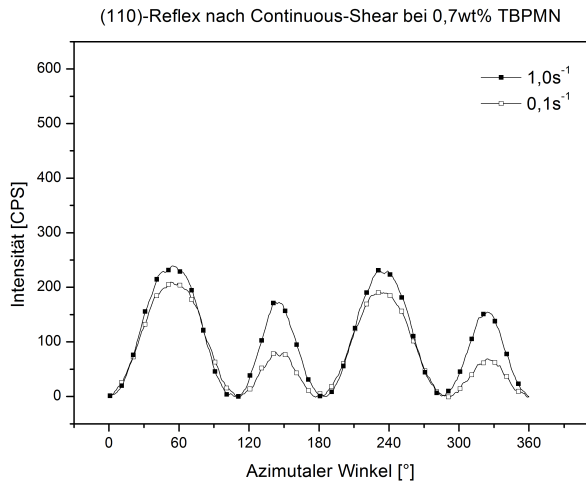
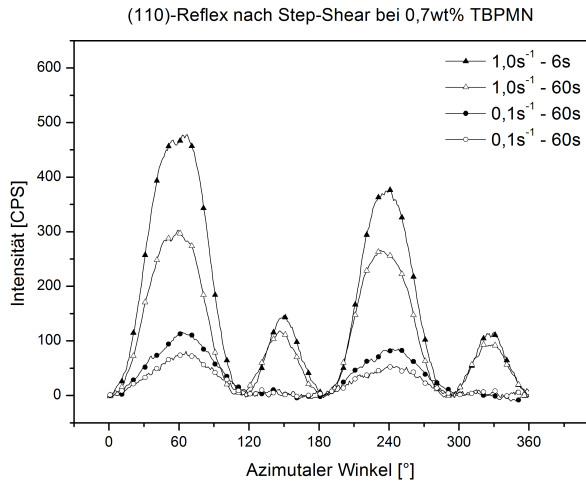




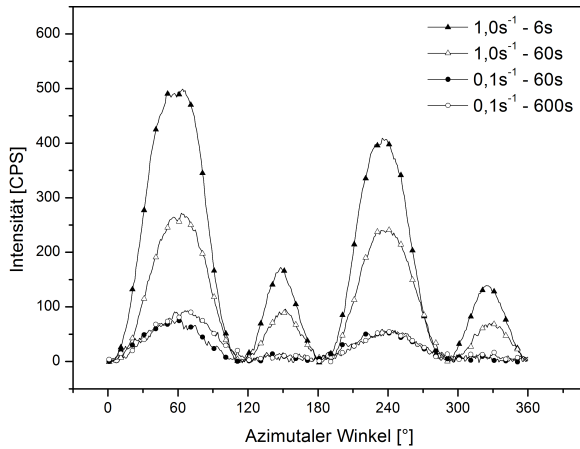
Ergebnisse zur Röntgenbeugung für den (110)-Reflex:

(110)-Reflex nach Continuous-Shear bei 0,5wt% TBPMN

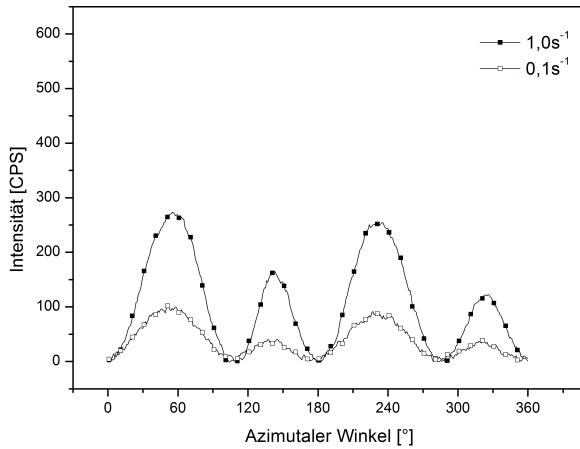


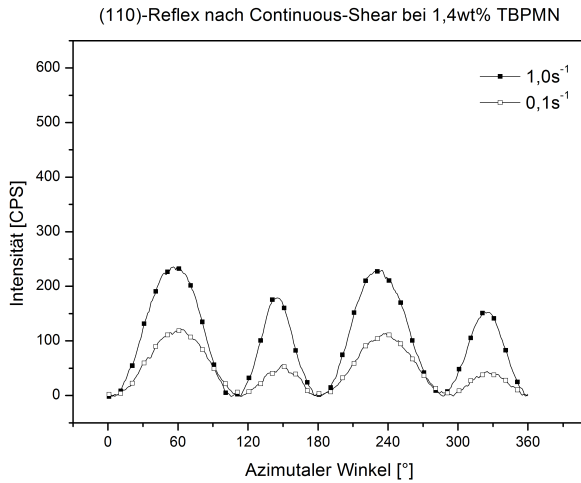
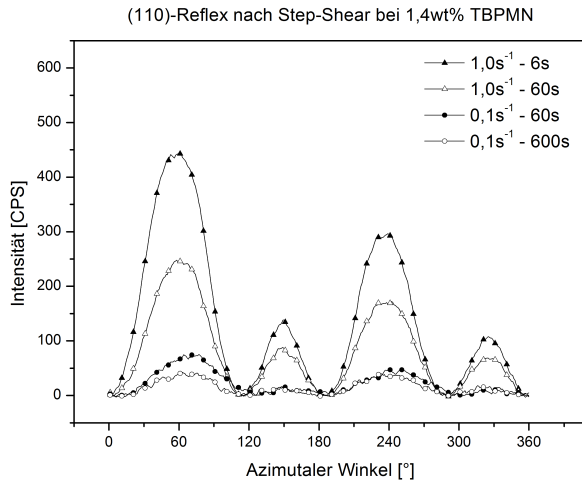


(110)-Reflex nach Step-Shear bei 1,0wt% TBPMN



(110)-Reflex nach Continuous-Shear bei 1,0wt% TBPMN





Literaturverzeichnis

- Acierno, S., Palomba, B., Winter, H., and Grizzuti, N. 2003. Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly (1-butene). *Rheologica acta*, pages 243–250.
- Anderson, F. R. 1964. Morphology of Isothermally Bulk-Crystallized Linear Polyethylene. *Journal of Applied Physics*, 35(1):64.
- Baert, J., Puyvelde, P. V., and Langouche, F. 2006. Flow-Induced Crystallization of PB-1:Å From the Low Shear Rate Region up to Processing Rates. *Macromolecules*, 39(26):9215–9222.
- Balzano, L., Portale, G., Peters, G. W. M., and Rastogi, S. 2008a. Thermoreversible DMDBS Phase Separation in iPP: The Effects of Flow on the Morphology. *Macromolecules*, 41(14):5350–5355.
- Balzano, L., Rastogi, S., and Peters, G. 2008b. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene-1, 3: 2, 4-bis (3, 4-dimethylbenzylidene) sorbitol blends: implications on morphology of shear and phase separation. *Macromolecules*, 41(2):399–408.
- Baumgaertel, M. and Winter, H. 1989. Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. *Rheologica Acta*, 28:511–519.
- Bernland, K., Tervoort, T., and Smith, P. 2009. Phase behavior and optical- and mechanical properties of the binary system isotactic polypropylene and the nucleating/clarifying agent 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl) methylene]nonitol. *Polymer*, 50(11):2460–2464.
- Binsbergen, F. and Lange, B. D. 1968. Morphology of polypropylene crystallized from the melt. *Polymer*, 4:227–242.

- Bischoff White, E. E., Henning Winter, H., and Rothstein, J. P. 2011. Extensional-flow-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Rheologica Acta*.
- Bower, D. I. 2004. *An Introduction to Polymer Physics*. Univeristy of Cambridge, Cambridge, second edition.
- Byelov, D., Panine, P., Remerie, K., Biemond, E., Alfonso, G. C., and de Jeu, W. H. 2008. Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators. *Polymer*, 49(13-14):3076–3083.
- Coppola, S., Balzano, L., Gioffredi, E., Maffettone, P. L., and Grizzuti, N. 2004. Effects of the degree of undercooling on flow induced crystallization in polymer melts. *Polymer*, 45(10):3249–3256.
- Coppola, S., Grizzuti, N., and Maffettone, P. L. 2001. Microrheological Modeling of Flow-Induced Crystallization. *Macromolecules*, 34(14):5030–5036.
- Cunha, A. M. and Fakirov, S., editors 2000. *Structure Development During Polymer Processing*. Kluwer Academic Publishers.
- de Medeiros, E., Tocchetto, R., de Carvalho, L., Santos, I., and Souza, A. 2001. Nucleating Effect and Dynamic Crystallization of a Poly(propylene)/Talc System. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66(2):523–531.
- Dean, D., Rebenfeld, L., and Register, R. 1998. Matrix molecular orientation in fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 3:4797–4812.
- D’Haese, M., Van Puyvelde, P., and Langouche, F. 2010. Effect of Particles on the Flow-Induced Crystallization of Polypropylene at Processing Speeds. *Macromolecules*, 43(6):2933–2941.
- Doi, M. and Edwards, S. F. 1986. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press.
- Dou, Q. 2009. Effect of N, N'-diphenyl adipamide on the formation of the β -crystalline form in isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(4):1738–1744.

- Elmoumni, A., Winter, H. H., Waddon, A. J., and Fruitwala, H. 2003. Correlation of Material and Processing Time Scales with Structure Development in Isotactic Polypropylene Crystallization. *Macromolecules*, 36(17):6453–6461.
- Fahrländer, M., Fuchs, K., and Friedrich, C. 2000. Rheological properties of dibenzylidene sorbitol networks in poly(propylene oxide) matrices. *Journal of Rheology*, 44(5):1103.
- Ferrage, E., Martin, F., Boudet, A., and Petit, S. 2002. Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *Journal of Materials Science*, 7:1561–1573.
- Ferry, J. D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, third edition.
- Fillon, B., Lotz, B., Thierry, A., and Wittmann, J. C. 1993a. Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric efficiency scale and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene (α phase). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(10):1395–1405.
- Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J., and Lotz, B. 1993b. Self -Nucleation and Recrystallization of Polymers. Isotactic Polypropylene, β Phase: β - α Concession and β - α Growth Transitions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31:1407–1424.
- Fillon, B., Wittmann, J., Lotz, B., and Thierry, A. 1993c. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(10):1383–1393.
- Flory, P. 1962. On the morphology of the crystalline state in polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 721(1959).
- Foresta, T., Piccarolo, S., and Goldbeck-Wood, G. 2001. Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer*.

- Gurp, M. V. 1998. Time-temperature superposition for polymeric blends. *Rheology Bulletin*, pages 18–21.
- Hoffmann, K., Huber, G., and Mäder, D. 2001. Nucleating and clarifying agents for polyolefins. *Macromolecular Symposia*, 91:83–91.
- Housmans, J.-W., Steenbakkers, R. J. a., Roozmond, P. C., Peters, G. W. M., and Meijer, H. E. H. 2009. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 42(15):5728–5740.
- Huang, M., Li, X., and Fang, B. 1995. β -nucleators and β -crystalline form of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(10):1323–1337.
- Huy, T. and Adhikari, R. 2004. Molecular deformation mechanisms of isotactic polypropylene in α - and β -crystal forms by FTIR spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42:4478–4488.
- Janeschitz-Kriegl, H. 2003. How to understand nucleation in crystallizing polymer melts under real processing conditions. *Colloid and Polymer Science*, 281(12):1157–1171.
- Janeschitz-Kriegl, H. and Liedauer, S. 1993. Influences of flow and heat transfer conditions on the solidification of polymers by crystallization. *International Journal of Polymeric Materials*, 20(3-4):213–221.
- Janeschitz-Kriegl, H. and Ratajski, E. 2005. Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow. *Polymer*, 46(11):3856–3870.
- Janeschitz-Kriegl, H. and Ratajski, E. 2010. Some fundamental aspects of the kinetics of flow-induced crystallization of polymers. *Colloid and Polymer Science*, 288(16-17):1525–1537.
- Janeschitz-Kriegl, H., Ratajski, E., and Wippel, H. 1999. The physics of athermal nuclei in polymer crystallization. *Colloid and Polymer Science*, 277(2-3):217–226.

- Jerschow, P. and Janeschitz-Kriegl, H. 1997. The role of long molecules and nucleating agents in shear induced crystallization of isotactic polypropylenes. *International Polymer Processing*.
- Keller, A. 1957. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration. *Philosophical Magazine*, 2(21):1171–1175.
- Khoury, F. 1966. The spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution: on the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 70(1):29–61.
- Kissin, Y. 1983. Orientation of isotactic polypropylene in crystalline and amorphous phases: IR methods. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 21:2085–2096.
- Kobayashi, T., Takenaka, M., and Hashimoto, T. 1998. The Formation of Higher Order Structures of 1, 3: 2, 4-cis-O-inside-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol in Physical Gels of Molten Polymers and Organic Solvents. *Kobunshi Ronbunshu*, 55:613–627.
- Kobayashi, T., Takenaka, M., Takahashi, M., and Hashimoto, T. 2005. Dynamic Viscoelasticity in Sol and Gel States for 1, 3: 2, 4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol/molten Polystyrene Systems. *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 33(5):267–272.
- Kornfield, J. and Kumaraswamy, G. 2002. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pages 6383–6392.
- Koscher, E. and Fulchiron, R. 2002. Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics. *Polymer*, 43(25):6931–6942.
- Kristiansen, M., Werner, M., Tervoort, T., Smith, P., Blumenhofer, M., and Schmidt, H.-W. 2003. The Binary System Isotactic Polypropylene/Bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: Phase Behavior, Nucleation, and Optical Properties. *Macromolecules*, 36(14):5150–5156.
- Kristiansen, P. M., Gress, A., Smith, P., Hanft, D., and Schmidt, H.-W. 2006. Phase behavior, nucleation and optical properties of the binary system isotac-

- tic polypropylene/*N,N',N''*tris-isopentyl-1,3,5-benzene-tricarboxamide. *Polymer*, 47(1):249–253.
- Kumaraswamy, G. 2005. Crystallization of Polymers from Stressed Melts. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45(4):375–397.
- Kumaraswamy, G., Kornfield, J. a., Yeh, F., and Hsiao, B. S. 2002. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 3. Evidence for a Kinetic Pathway to Nucleation. *Macromolecules*, 35(5):1762–1769.
- Kumaraswamy, G., Verma, R., Issaian, A., and Wang, P. 2000. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 2 . Analysis of the formation of the oriented "skin". *Polymer*, 41:8931–8940.
- Kumaraswamy, G., Verma, R. K., Kornfield, J. a., Yeh, F., and Hsiao, B. S. 2004. Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. In-Situ Synchrotron SAXS and WAXD. *Macromolecules*, 37(24):9005–9017.
- Lamberti, G. 2003. Real-time orientation and crystallinity measurements during the isotactic polypropylene film-casting process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(August 2002):998–1008.
- Larson, R. G., Sridhar, T., Leal, L. G., McKinley, G. H., Likhtman, a. E., and McLeish, T. C. B. 2003. Definitions of entanglement spacing and time constants in the tube model. *Journal of Rheology*, 47(3):809.
- Law, A. and Simon, L. 2008. Effects of thermal aging on isotactic polypropylene crystallinity. *Polymer Engineering and Science*.
- Libster, D., Aserin, A., and Garti, N. 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 18(9):685–695.
- Lipp, J., Shuster, M., Terry, A., and Cohen, Y. 2006. Fibril formation of 1, 3: 2, 4-di (3, 4-dimethylbenzylidene) sorbitol in a polypropylene melt. *Langmuir*, 22(14):6398–6402.
- Lotz, B. and Wittmann, J. 1986. The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24:1541–1558.

- Lotz, B., Wittmann, J., and Lovinger, A. 1996. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer*, 37(22):4979–4992.
- Macosko, C. W. 1994. *Rheology - Principles, Measurements and Applications*. Wiley-VCH.
- Maier, R.-D., Friedrich, C., and Mülhaupt, R. 1999. Nukleierung von mPP: Neue, hochtransparente polypropylene. *Kunststoffe*, 89(4):89–94.
- Marco, C., Ellis, G., Gómez, M. a., and Arribas, J. M. 2003. Analysis of the isothermal crystallization of isotactic polypropylene nucleated with sorbitol derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(9):2261–2274.
- Marco, C., Gómez, M. a., Ellis, G., and Arribas, J. M. 2002a. Activity of a β -nucleating agent for isotactic polypropylene and its influence on polymorphic transitions. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(3):531–539.
- Marco, C., Gómez, M. a., Ellis, G., and Arribas, J. M. 2002b. Highly efficient nucleating additive for isotactic polypropylene studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(9):1669–1679.
- Meerveld, J., Peters, G. W. M., and Hütter, M. 2004. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts. *Rheologica Acta*, 44(2):119–134.
- Moitzi, J. and Skalicky, P. 1993. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene melts: isothermal WAXS experiments with synchrotron radiation. *Polymer*, 34(15):3168–3172.
- Monasse, B. 1995. Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear. *Journal of Materials Science*, 30:5002–5012.
- Naudy, S., David, L., Rochas, C., and Fulchiron, R. 2007. Shear induced crystallization of poly(m-xylylene adipamide) with and without nucleating additives. *Polymer*, 48(11):3273–3285.
- NICNAS 2009. Full Public Report - Nonitol, 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylene]-. Technical Report April, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme.

- Nobile, M., Bove, L., Somma, E., Kruszelnicka, I., and Sterzynski, T. 2005. Rheological and structure investigation of shear-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 45(2):153–162.
- Nogales, A., Hsiao, B., Somani, R., Srinivas, S., Tsou, A. H., Balta-Calleja, F. J., and Ezquerro, T. A. 2001. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene with different molecular weight distributions: in situ small- and wide-angle X-ray scattering studies. *Polymer*, 42(12):5247–5256.
- Nogales, A., Mitchell, G. R., and Vaughan, A. S. 2003. Anisotropic Crystallization in Polypropylene Induced by Deformation of a Nucleating Agent Network. *Macromolecules*, 36(13):4898–4906.
- Padden, F. J. and Keith, H. D. 1966. Crystallization in Thin Films of Isotactic Polypropylene. *Journal of Applied Physics*, 37(11):4013–4020.
- Padden, F. J. and Keith, H. D. 1973. Mechanism for lamellar branching in isotactic polypropylene. *Journal of Applied Physics*, 44(3):1217–1223.
- Pearson, J. R. 1985. *Mechanics of Polymer Processing*. Springer.
- Perilla, J. E., Lee, B.-J., and Jana, S. C. 2010. Rheological investigation of interactions between sorbitol and polyhedral oligomeric silsesquioxane in development of nanocomposites of isotactic polypropylene. *Journal of Rheology*, 54(4):761.
- Pogodina, N. V., Lavrenko, V. P., Srinivas, S., and Winter, H. H. 2001. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization. *Polymer*, 42(21):9031–9043.
- Pogodina, N. V. and Winter, H. H. 1998. Polypropylene Crystallization as a Physical Gelation Process. *Macromolecules*, 31(23):8164–8172.
- Ran, S., Zong, X., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B., and Ross, R. 2000. Novel image analysis of two-dimensional X-ray fiber diffraction patterns: example of a polypropylene fiber drawing study. *Journal of Applied Crystallography*, 33(4):1031–1036.
- Samuels, R. and Yee, R. 1972. Characterization of the structure and organisation of β form crystals in type III and type IV isotactic polypropylene spherulites. *Journal of Polymer Science Part A-2*, 10:385–432.

- Schwittay, C., Mours, M., and Winter, H. H. 1995. Rheological expression of physical gelation in polymers. *Faraday Discussions*, 101:93.
- Seki, M., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., and Kornfield, J. a. 2002. Shear-Mediated Crystallization of Isotactic Polypropylene: The Role of Long Chain-Long Chain Overlap. *Macromolecules*, 35(7):2583–2594.
- Shepard, T. a., Delsorbo, C. R., Louth, R. M., Walborn, J. L., Norman, D. a., Harvey, N. G., and Spontak, R. J. 1997. Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1,3:2,4-di-p-methylbenzylidene sorbitol. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(16):2617–2628.
- Smith, T. L., Masilamani, D., Bui, L. K., Khanna, Y. P., Bray, R. G., Hammond, W. B., Curran, S., Belles, J. J. J., and Binder-Castelli, S. 1994. The Mechanism of Action of Sugar Acetals as Nucleating Agents for Polypropylene. *Macromolecules*, 27(12):3147–3155.
- Somani, R., Yang, L., Sics, I., Hsiao, B., Pogodina, N., Winter, H. H., Agarwal, P., Fruitwala, H., and Tsou, A. 2002. Orientation-induced crystallization in isotactic polypropylene melt by step-shear deformation. In *Macromolecular Symposia*, volume 185, pages 105–117.
- Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., Fruitwala, H., Srinivas, S., and Tsou, A. H. 2001. Structure Development during Shear Flow Induced Crystallization of i-PP: In Situ Wide-Angle X-ray Diffraction Study. *Macromolecules*, 34(17):5902–5909.
- Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., Srinivas, S., Tsou, A. H., Sics, I., Balta-Calleja, F. J., and Ezquerro, T. a. 2000. Structure Development during Shear Flow-Induced Crystallization of i-PP: In-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study. *Macromolecules*, 33(25):9385–9394.
- Somani, R. H., Yang, L., Hsiao, B. S., Sun, T., Pogodina, N. V., and Lustiger, A. 2005. Shear-Induced Molecular Orientation and Crystallization in Isotactic Polypropylene: Effects of the Deformation Rate and Strain. *Macromolecules*, 38(4):1244–1255.
- Stamm, M., Fischer, E., and Dettenmaier, M. 1979. Chain conformation in the crystalline state by means of neutron scattering methods. *Faraday Discuss. Chem.*

- Storks, K. 1938. An electron diffraction examination of some linear high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 1579(2).
- Sun, T., Chen, F., Dong, X., Zhou, Y., Wang, D., and Han, C. C. 2009. Shear-induced orientation in the crystallization of an isotactic polypropylene nanocomposite. *Polymer*, 50(11):2465–2471.
- Takenaka, M., Kobayashi, T., Saijo, K., Tanaka, H., Iwase, N., Hashimoto, T., and Takahashi, M. 2004. Comparison in fractal dimension between those obtained from structure factor and viscoelasticity of gel networks of 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol in polystyrene melt at gel point. *The Journal of Chemical Physics*, 121(7):3323–8.
- Thierry, A., Fillon, B., Straupé, C., Lotz, B., and Wittmann, J. 1992. Polymer nucleating agents: Efficiency scale and impact of physical gelation. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 87:28–31.
- Thierry, A., Straupé, C., Wittmann, J.-C., and Lotz, B. 2006. Organogelators and Polymer Crystallisation. *Macromolecular Symposia*, 241(1):103–110.
- Thomann, R., Wang, C., Kressler, J., and Mülhaupt, R. 1996. On the γ -phase of isotactic polypropylene. *Macromolecules*.
- Trinkle, S. and Friedrich, C. 2001. Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers. *Rheologica Acta*, 40(4):322–328.
- Trinkle, S., Walter, P., and Friedrich, C. 2002. Van Gorp-Palmen Plot II - classification of long chain branched polymers by their topology. *Rheologica Acta*, 41(1-2):103–113.
- Uematsu, H., Aoki, Y., Sugimoto, M., Taniguchi, T., and Koyama, K. 2007. The effect of 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-d-sorbitol (PDTS) on uniaxial elongational viscosity of polypropylene. *Rheologica Acta*, 47(2):237–242.
- Varga, J. 1986. Melting memory effect of the β -modification of polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 31(1):165–172.

- Varga, J., Garzó, G., and Ille, A. 1986. Kristallisation, umkristallisation und schmelzen der β -modifikation des polypropylens. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 142(1):171–181.
- Vega, J. F., Hristova, D. G., and Peters, G. W. M. 2009. Flow-induced crystallization regimes and rheology of isotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(3):655–666.
- Vega, J. F., Rastogi, S., Peters, G. W. M., and Meijer, H. E. H. 2004. Rheology and reptation of linear polymers. Ultrahigh molecular weight chain dynamics in the melt. *Journal of Rheology*, 48(3):663.
- Vleeshouwers, S. and Meijer, H. E. H. 1996. A rheological study of shear induced crystallization. *Rheologica Acta*, 35(5):391–399.
- Watase, M., Nakatani, Y., and Itagaki, H. 1999. On the origin of the formation and stability of physical gels of di-O-benzylidene-d-sorbitol. *The Journal of Physical Chemistry B*, pages 2366–2373.
- Wilder, E., Carol, K., Khan, S., and Spontak, R. 2003. Effects of composition and matrix polarity on network development in organogels of poly (ethylene glycol) and dibenzylidene sorbitol. *Langmuir*, 19(15):6004–6013.
- Winter, H. H. and Chambon, F. 1986. Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 32(2):367–382.
- Yamasaki, S., Ohashi, Y., Tsutsumi, H., and Tsujii, K. 1995. The Aggregated Higher-Structure of 1, 3: 2, 4-Di-O-benzylidene-D-sorbitol in Organic Gels. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68:146–151.
- Zhao, Y., Vaughan, A., Sutton, S., and Swinger, S. 2001. On the crystallization, morphology and physical properties of a clarified propylene/ethylene copolymer. *Polymer*, 42(15):6587–6597.

- 01: Biangardi, Harald J.: Bestimmung der Orientierung und molekularen Ordnung in Polymeren. - 1980. - 145 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0737-7 vergriffen
- 02: Kristukat, Peter: Verhalten von teilkristallinen Thermoplasten beim Pressrecken und dabei erreichbare Eigenschaften von POM. - 1980. - 137 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0738-5 vergriffen
- 03: Arnold, Gerhart: Pressrecken zum Einbringen orientierter Bereiche für Konstruktionsteile aus teilkristallinen Thermoplasten. - 1980. - 140 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0739-3 vergriffen
- 04: Käufer, Helmut; Burr, August; Hüppe, Reinhard u.a.: Wissenschaftliche Arbeiten und Einrichtung der Kunststofftechnik. - 1980. - 118 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0740-4 vergriffen
- 05: Hofbauer, Lothar: Entwicklung einer Kalanderausformtheorie und beispielhafte technische und wirtschaftliche Erprobung an PVC-Folien. - 1981. - 210 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0750-4 vergriffen
- 06: Jitschin, Michael: Entwicklung eines Konstruktionskatalogs mit Lösungssammlungen schnappbarer Form- und Kraftschlussverbindungen an Kunststoffteilen und beispielhafte Anwendungen. - 1981. - 129 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0763-6 vergriffen
- 07: Zapf, Wolfgang: Verhalten und Beurteilung stoßbelasteter Kunststoffbauteile. - 1981. - 127 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0764-4 vergriffen
- 08: Naranjo-Carvajal, Alberto; Burr, August: Abkühlungsbeschreibung bei Thermoplasten im Spritzgieß-Prozess durch Kombinierung experimenteller und rechnerischer Methoden in FORTRAN IV. - 1981. - 49 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0771-7 vergriffen
- 09: Rautenberg, Lutz: Walzgereckte Thermoplastplatten, ihre Technologie, Eigenschaften und Strukturen. - 1982. - 205 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0810-1 vergriffen
- 10: Burr, August: Spritzgießpressrecken thermoplastischer Formteile am Beispiel von Zahnrädern aus Polyoximethylen. - 1983. - 148 S. - A5 - Br.
ISBN-10: 3-7983-0811-X vergriffen
- 11: Käufer, Helmut; Hüppe, Reinhard; Mähler, Dieter u.a.: Anwendungstechnische Arbeiten aus der Polymertechnik. - 1983. - 123 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0835-7 vergriffen
- 12: Käufer, Helmut; Thomssen, Udo u.a.: Verarbeitungstechnische und konstruktive Arbeiten aus der Polymer-technik. - 1983. - 127 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0938-8 vergriffen
- 13: Käufer, Helmut; Fischer, Klaus D.; u.a.: Erarbeitung von Beurteilungsverfahren für angeklebte Fassaden-Verkleidung. - 1984. - 90 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0965-5 vergriffen
- 14: Woite, Bernd F.: Beitrag zur Dimensionierung statisch und stoßartig belasteter Platten und Sandwichplatten aus Thermoplasten. - 1984. - 275 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-0966-3 vergriffen
- 15: Thomssen, Udo: Gestaltung gewölbter Körper am Beispiel spritzgegossener Halbkugelschalen aus Thermoplasten. - 1984. - 186 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1033-5 vergriffen
- 16: Hüppe, Reinhard: Sensoreinsatz zur direkten, kontinuierlichen Erfassung und Regelung von Produkteigenschaften beim Spritzgießen. - 1985. - 252 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1034-3 vergriffen
- 17: Lemke, Hans-Jürgen: Qualitätsabhängige Regelung und Überwachung des Spritzgießprozesses mittels Rechneinsatz. - 1985. - 190 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1063-7 vergriffen
- 18: Fischer, Klaus-Dieter: Stahl-Thermoplast-Leichtbauträger in wirtschaftlicher recycling-freundlicher Verbundkonstruktion mit Belastungs- und Anwendungsanalyse. - 1986. - 173 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1111-0 vergriffen
- 19: Bonau, Hugo: Recycling von Alt-Thermoplasten mit Aufwertung für gezielte Anwendungen am Beispiel von Polypropylen. - 1988. - 126 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1112-9 vergriffen
- 20: Fischer, Hans-Joachim: Versteifungswirkung gewölbter Flächen am Beispiel von Halbkugelschalen aus faserverstärkten Kunststoffen. - 1989. - 186 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1238-9 vergriffen
- 21: Münnich, Janos: Prozessorientierte Untersuchungen zum Walzpreßrecken von teilkristallinen Thermoplasten. - 1989. - 142 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1285-0 vergriffen
- 22: Kipfelsberger, Christian: Fertigung und Schrumpverhalten spritzgießpressgereckter Flachstäbe und Folgen für Schrumpfteile. - 1989. - 174 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1286-9 vergriffen
- 23: Jahnke, Joachim: Federelemente aus eigenverstärkten Thermoplasten, ihre Optimierung und Herstellung. - 1989. - 196 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1287-7 vergriffen
- 24: Frey, Gerhard: Eigenverstärken des Gesamtvolumens von komplexen Bauteilen aus teilkristallinen Thermoplasten durch Umformen. - 1990. - 180 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1288-5 vergriffen

- 25: Leyrer, Karl-Hans:** Verfahrensentwicklung für dickwandige, eigenverstärkte Präzisionsformteile (Thermoplastische Zahnräder). - 1990. - 170 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1355-5
vergriffen

26: Tiemann, Uwe: Plastographie von teilkristallinen Thermoplasten am Beispiel von Polypropylen-Recyclaten. - 1990. - 124 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1356-3
vergriffen

27: Mokrani, Gerhard: Kontinuierliches Walzpressrecken eigenverstärkter Thermoplastbleche. - 1991. - 166 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1426-8
vergriffen

28: Elsner, Helmut: Grundlegende Untersuchungen an Kunststoff-Metall-Klebungen als Basis einer Entwicklungsmethodik. - 1991. - 133 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1436-5
vergriffen

29: Chemnitus, Reiner: Das wissensbasierte CAD-System ICX zur Entwicklung von Kunststoff-Klebeverbindungen. - 1991. - 183 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1437-3
vergriffen

30: Voßhenrich, Bruno: Verarbeitung flüssigkristalliner Thermoplaste zu hochfesten technischen Teilen. - 1991. - 162 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1454-3
vergriffen

31: Piotter, Volker: Flüssigkristalline Thermoplaste und Blends verarbeitet zu optimal eigenverstärkten Teilen. - 1994. - 158 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1552-3
vergriffen

32: Heschke, Peer: Demontage von Klebeverbindungen für eine praktikablere Instandhaltung und ein optimiertes Recycling. - 1995. - 160 S., zahlr. graph. Darst., 29 Fotos, z.T. farbig. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1663-5
ISBN-13: 978-3-7983-1663-8
EUR 2,60

33: Karras, Wolf: Differenzierte Aufbereitung zum wirtschaftlichen Recycling von Polyolefinen. - 1996. - 204 S., zahlr. graph. Darst. u. Fotos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1671-6
ISBN-13: 978-3-7983-1671-3
EUR 2,60

34: Kämmler, Georg: Fixierzeitmodulierte Präzisionseinstellung von Kunststoffleitleitlagern. - 1996. - 172 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1679-1
ISBN-13: 978-3-7983-1679-9
EUR 2,60

35: Xing, Zhijie: Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften von hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten. - 1996. - 152 S., zahlr. Photos, z.T. farbig. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1675-9
ISBN-13: 978-3-7983-1675-1
EUR 2,60

36: Quast, Oliver von: Universelle Methode zur Dehalogenierung von Thermoplasten. - 1996. - 197 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1689-9
ISBN-13: 978-3-7983-1689-8
EUR 2,60

37: Weinle, Roger: Vergleichende Umweltnalyse von Thermoplast-Bauteilen aus Recyclat und Neuware. - 1996. - 224 S., 20 Photos, zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1697-X
ISBN-13: 978-3-7983-1697-3
EUR 2,60

38: Martin, Jan: Kunststoff und Holz als Werkstoffe für den Baubereich - ein technischer Vergleich. - 1996. - 140 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1704-6
ISBN-13: 978-3-7983-1704-8
EUR 2,60

39: Wagenblast, Joachim: Verfahrens- und maschinentechnische Verbesserungen bei der Verarbeitung von Thermoplasten mit Schneckenmaschinen. - 1997. - 188 S., 3 Photos, zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1718-6
ISBN-13: 978-3-7983-1718-5
EUR 2,60

40: Zoll, Günther B: Entwicklung von Kunststoffprodukten mit systemtechnischen Methoden. - 1997. - 170 S., zahlr. graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1729-1
ISBN-13: 978-3-7983-1729-1
EUR 2,60

41: Siebert, Martin: Entfärben von Thermoplasten beim Recycling über Lösen. - 1997. - 140 S., zahlr. graph. Darst., 13 Photos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1723-2
ISBN-13: 978-3-7983-1723-9
EUR 2,60

42: Giese, Dagmar: Recycling über Lösen von Elastomeren und faserverstärkten Thermoplasten. Konzeption einer Technikumsversuchsanlage. - 1998. - 160 S., 33 S. Anh., zahlr. graph. Darst. u. Photos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1770-4
ISBN-13: 978-3-7983-1770-3
EUR 2,60

43: Bongers, Alexander: Polymere Implantate durch spezielle Oberflächenfibrillierung. - 1997. - 132 S., graph. Darst., 39 Photos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1756-9
ISBN-13: 978-3-7983-1756-7
EUR 2,60

44: Sambale, Harald: Recycling von Thermoplasten durch Direktverarbeitung von Lösungen. - 1999. - 120 S., Abb. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1797-6
ISBN-13: 978-3-7983-1797-0
EUR 2,60

45: Tief, Kerstin: Variable Kalkulationsmethodik zur Analyse von Kunststoffrecyclingverfahren anhand von wirtschaftlichen und umweltrelevanten Kriterien. - 1998. - 206 S., zahlr. graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1777-1
ISBN-13: 978-3-7983-1777-2
EUR 2,60

46: Bosewitz, Stefan: Kapselungstechnik zur Optimierung der Aufstellung von Anlagen am Beispiel Recycling über Lösen. - 1999. - 192 S., Farbfotos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1807-7
ISBN-13: 978-3-7983-1807-6
EUR 2,60

- 47: Shaik-El-Eid, Sliman: Biokompatibilität und Zellzahlbestimmung von Fibroblasten auf integralen und normalen Polymerimplantaten. - 1998. - 132 S., graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1788-7
ISBN-13: 978-3-7983-1788-8 EUR 2,60
- 48: Klein, Frank: Verfahrensentwicklung, Werkstoffeigenschaften und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das Kunststoffrecycling über Lösen von Mischthermoplasten. - 1999. - 152 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1811-5
ISBN-13: 978-3-7983-1811-3 EUR 2,60
- 49: Kaya, Yasar: Kunststoffanwendungen bei der Entwicklung extrakorporaler Medikalprodukte und Implantate. - 1999. - 152 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1795-X
ISBN-13: 978-3-7983-1795-6 EUR 2,60
- 50: Karras, Wolf; Bosewitz, Stefan; Weinlein, Roger; Tief, Kerstin; Seifert, Daniel; Glandorf, T: Vergleichende Normierende Betrachtung bei der Verwertung von Abfällen aus Kunststoffverkaufsverpackungen. - 1999. - 200 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1817-4
ISBN-13: 978-3-7983-1817-5 EUR 2,60
- 51: Müller, Thomas: Polymere Implantate mit Formgedächtnis am Beispiel von Stents. - 2000. - V, 128 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1843-3
ISBN-13: 978-3-7983-1843-4 EUR 2,60
- 52: Bedekar, Aravind: Verbund von polymeren Zahnwurzelimplantaten mit Knochen. - 2001. - 184 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1844-1
ISBN-13: 978-3-7983-1844-1 EUR 2,60
- 53: Seifert, Daniel: Quantitative Analyse von Polyolefinblends zur Prozeßregelung einer Recyclingsanlage. - 2002. - 125 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1898-0
ISBN-13: 978-3-7983-1898-4 EUR 2,60
- 54: Käufer, Helmut: Highlights unbekannt? Kunststoffe. - Trilogie der Kunststofftechnik [1]. - 2001. - 120 S. - A4. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1874-3
ISBN-13: 978-3-7983-1874-8 EUR 2,60
- 55: Ziesche, Bernhard Dieter: Dimensionierung von großen Recteckbehältern aus Thermoplasten. - 2003. - 168 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1899-9
ISBN-13: 978-3-7983-1899-1 EUR 7,90

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung

Hrsg.: Univ.-Prof. Dr. Manfred Wagner,
Fachgebiet: Werkstoffwissenschaften und -technologien
Fakultät: Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin
ISSN 0174-4003. 1. 1980. ff.

- 56: John, Ingo: Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen. - 2003. - 124 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1934-0
ISBN-13: 978-3-7983-1934-9 EUR 7,90
- 57: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Entstehung. Trilogie der Kunststofftechnik [2]. - 2004. - 154 S., zahlr. farb. Abb. - A4. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1929-4
ISBN-13: 978-3-7983-1929-5 EUR 8,90
- 58: Zygalsky, Frank: Herstellung und Charakterisierung von oxidischen hochtemperatursupraleitenden dünnen Filmen aus Polymer-Metall-Precursoren. - 2004. - 111 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1946-4
ISBN-13: 978-3-7983-1946-2 EUR 7,90
- 59: Yu, Erkang: Herstellung und Charakterisierung von Blends aus technischen und hochtemperaturbeständigen Thermoplasten. - 2004. - 104 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1947-2
ISBN-13: 978-3-7983-1947-9 EUR 7,90
- 60: Wache, Hans-Martin: Optimierung des Memory-Verhaltens von Kunststoffen am Beispiel eines polymeren Stents. - 2004. - IV, 116 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1954-5
ISBN-13: 978-3-7983-1954-7 EUR 7,90
- 61: Prockat, Jan: Developing Large Structural Parts for Railway Application using a Fibre Reinforced Polymer Design. - 2005. - XII, 139 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1955-3
ISBN-13: 978-3-7983-1955-4 EUR 19,90
- 62: Tartakowska, Diana Joanna: Degradationskinetik von medizinisch relevanten bioabbaubaren Copolymeren unter statischen und dynamischen Bedingungen. - 2005. - 123 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1967-7
ISBN-13: 978-3-7983-1967-7 EUR 18,90
- 63: Hentrich, Axel: Herstellung von polymeren Stents als Drug Delivery Systeme durch Tauchen aus der Polymerlösung. - 2005. - III, 139 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1975-8
ISBN-13: 978-3-7983-1975-2 EUR 19,90

- 64: Kabaha, Eiad: Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere.** - 2005. - 151 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1980-4
ISBN-13: 978-3-7983-1980-6 EUR 18,90
- 65: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Zukunft.** Trilogie der Kunststofftechnik; 3. - 2006. - 158 S., zahlr. farb. Abb. - A4. - Br.
ISBN-10: 3-7983-2018-7
ISBN-13: 978-3-7983-2018-5 EUR 18,90
- 66: Kheirandish, Saied: Constitutive Equations for Linear and Long-Chain-Branched Polymer Melts.** - 2005. - IV, 186 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1997-9
ISBN-13: 978-3-7983-1997-4 EUR 17,90
- 67: Hetschel, Martin: Abformung von Nanostrukturen im Spritzgießverfahren zur Erzeugung von Antireflexoberflächen.** - 2005. - 132 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-2003-9
ISBN-13: 978-3-7983-2003-1 EUR 16,90
- 68: Rolón Garrido, Víctor Hugo: Molecular Structure and Constitutive Modelling of Polymer Melts.** - 2007. - VII, 147 S. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2064-2 EUR 17,90
- 69: Müller, Marco: Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung.** - 2009. - 161 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2172-4 EUR 19,90
- 70: Navarro Gonzáles, Manuel: Rheology and engineering parameters of bitumen modified with polyolefins, elastomers and reactive polymers.** - 2010. - VIII, 187 S., zahlr. Abb. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2229-1 EUR 21,90
- 71: Kübler, Michael: Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile.** - 2010. - XVIII, 136 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2270-7 EUR 12,90
- 72: Schubert, Mario: Biopolymere als definierte Permeations-schicht für aktive Lebensmittelverpackungen.** - 2010. - 180 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2271-4 EUR 20,90
- 73: Akier, Amer H.: Untersuchungen zum Materialverhalten von Rapsstroh-Polypropylen Compounds.** - 2011. - XII, 93 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2309-4 (online)
ISBN: 978-3-7983-2308-7 (print) EUR 11,90
- 74: Greger, Marcus: Entwicklung einer verstellbaren Dispergieringtechnik für Planetwalzenextruder.** - 2012. - 136 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2386-5 EUR 23,90
- 75: Kismet, Yilmaz: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten.** - 2012. - 164 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2480-0 (online)
ISBN: 978-3-7983-2479-4 (print) EUR 12,90
- 76: Himmel, Tobias: Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts.** - 2013. - VIII, 119 S. zahlr. Abb. - A5. - Br.
ISBN: 978-3-7983-2514-2 (print)
ISBN: 978-3-7983-2515-9 (online) EUR 12,00

Universitätsverlag der TU Berlin
ISBN 978-3-7983-2642-2 (print)
ISBN 978-3-7983-2643-9 (online)